

Санкт-Петербургский Государственный Университет

Направление подготовки Химия

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**Аналитические возможности электродов,
модифицированных наноструктурами оксидов переходных
металлов и серебра, синтезированных методом ионного
напыления.**

Студент 2 курса

Пчелкина А.А.

Уровень/ступень образования:

магистратура

И. о. заведующего кафедрой:

проф., д.х.н., Ермаков С.С.

Научный руководитель:

проф., д.х.н., Ермаков С.С.

Санкт-Петербург

2016

Оглавление

Введение.....	4
1. Обзор литературы	5
1.1. Особенности устройства электрохимических биосенсоров	5
1.2. Способы модификации электродов	7
1.3. Метод слой-за-слоем.	7
1.4. Электроды на основе наноматериалов (модифицированные наночастицами серебра).....	8
1.5. Методы исследования наноструктурированных поверхностей	13
1.5.1. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (SEM).....	13
1.5.2. Дифракция рентгеновских лучей (X-ray diffraction - XRD).....	15
1.5.3. Метод циклической вольтамперометрии	18
1.5.4. Метод амперометрии	23
1.5.5. Метод коммутационной амперометрии.....	24
2. Экспериментальная часть	35
2.1. Растворы и реактивы	35
2.2. Приготовление растворов	35
2.3. Приборы и оборудование для проведения эксперимента	35
2.4. Химическая посуда.....	36
2.5. Электроды.....	36
2.6. Электрохимическая ячейка для проведения измерений	36
2.7. Методика модификации электродов	37
2.8. Обработка экспериментальных данных.....	38
3. Результаты эксперимента и их обсуждение.....	39
3.1. Модификация электродов наноструктурами Ag – MnO ₂	39
3.2. Выбор оптимальных условий измерений для исследования электродов, модифицированных наноструктурами Ag ⁰ _x -AgMnO ₂ ·nH ₂ O	41
3.2.1. Выбор рабочей области потенциалов	41

3.2.2. Выбор оптимального количества циклов нанесения модификатора и потенциала детектирования для амперометрических измерений.....	42
3.1. Кулонометрические определения количества серебра на поверхности модифицированных электродов	52
3.4. Амперометрическое определение иодид-ионов с помощью электродов, модифицированных наноккомпозитом Ag-AgMnO ₂	55
3.4.1. Прямая амперометрия	56
3.4.2. Коммутационная амперометрия	62
Выводы.....	70
Благодарности	71
Список литературы	72

Введение

Пищевая и фармацевтическая промышленности считаются наиболее важными в мире, так как для них важно непрерывное исследование для улучшения качества данных продуктов. Йод является одним из важнейших микроэлементов в росте человека и очень важен для метаболизма [1].

Йод, как известно, незаменимый микроэлемент, который используется щитовидной железой для биосинтеза гормонов щитовидной железы, таких как: тироксин (Т4) и трийодтиронина (Т3). Эти гормоны играют важную роль в психическом развитии, росте и обмене веществ человека. Дефицит йода может привести к серьезной задержке в неврологическом развитии у детей. Избыток йода может привести к зобу и гипотиреозу, а также гипертиреозу [2,3]. Йодиды присутствуют в продуктах питания, лекарственных препаратах и питьевой воде. Также часто йод добавляют в поваренную соль в качестве источника йода для профилактики йододефицитных заболеваний [3].

Также йод является эффективным бактерицидным веществом для широкого диапазона микроорганизмов. Кроме того, йод находит применение в качестве пищевых добавок, катализаторов, фармацевтических препаратов, стабилизаторов и для печати фотографий [1].

Благодаря своим уникальным и специфическим свойствам наноструктуры/нанокомпозиты могут служить основой биосенсоров для определения йодид-ионов. Использование наночастиц приводит к улучшению соотношения сигнал-шум, увеличению величины фарадеевского тока, повышению скорости передачи электронов, увеличению чувствительности и низкому пределу обнаружения [4–6].

1. Обзор литературы

1.1. Особенности устройства электрохимических биосенсоров

По аналогии с химическими сенсорами [7], биосенсорами называют аналитические устройства, использующие биологические материалы для "узнавания" определенных молекул и выдающие информацию об их присутствии и количестве в виде электрического сигнала. Большинство биосенсоров ориентированы на анализ биологических жидкостей. Анализ должен быть достаточно экспрессным и точным, так как, например, в крови, поту или моче находятся тысячи различных соединений. Задача заключается в том, чтобы быстро и эффективно (количественно) определить концентрацию нужного соединения, например, йодидов, хлоридов и др.

В качестве методов конечного определения в электрохимических биосенсорах используются потенциометрия, амперометрия, вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса и кулонометрия. Наиболее распространенными являются амперометрические сенсоры.

Любой биосенсор состоит из двух принципиальных функциональных элементов [8]: биоселектирующего слоя, использующего различные биологические структуры, и физического преобразователя сигнала (трансдьюсера), трансформирующего концентрационный сигнал в электрический. Для считывания и записи информации используют электронные системы усиления и регистрации сигнала. В качестве биоселектирующего материала используют все типы биологических структур: ферменты, антитела, рецепторы, нуклеиновые кислоты и даже живые клетки.

Трансдьюсерами могут быть электрохимические преобразователи (электроды), различного рода оптические преобразователи, гравитационные, калориметрические, резонансные системы. Все виды биоселектирующих элементов можно комбинировать с различными трансдьюсерами, что дает большое разнообразие различных типов биосенсоров.

Обычно выделяют три типа биосенсоров. Первый тип, предложенный Кларком, базировался на определении кислорода, образующегося или потребляемого в результате ферментативной реакции. Второй тип содержит медиаторы электронного переноса, позволяющие снизить энергию активации переноса электрона от фермента

к электроду, т.е. на электрокатализе. Третий тип основан на прямом переносе электрона с электрода на активный центр фермента, или наоборот.

Основной проблемой, решаемой в биосенсорах второго и третьего типов, является низкая электрохимическая активность биокомпонентов, содержащихся в биоселективной мембране. Это связано с большими размерами и жесткой структурой биомолекул, что приводит к большим энергетическим затратам на изменение структуры в результате локального изменения заряда при переносе электрона на такой молекуле, и соответственно, приводит к высокой энергии активации электрохимической стадии. Именно поэтому вопрос электрокатализа является основным при разработке амперометрических биосенсоров.

Наиболее перспективными электрокатализаторами в настоящее время являются материалы на основе наночастиц. Применение наночастиц в электрохимических сенсорах быстро развивающаяся область электроаналитической химии, благодаря большому количеству способов модификации ими поверхности электродов. Это обуславливается тем, что за счет электрокатализа удастся существенно увеличить аналитический сигнал сенсора и, соответственно, повысить чувствительность определения аналита. Наночастицы металлов осуществляют три важных функции в электроанализе. К ним относятся существенное увеличение проводящей поверхности, каталитические свойства наночастиц, обусловленные их малыми размерами, электропроводность наночастиц, позволяющая осуществлять контакт непосредственно с редокс центрами ферментов. Электрокаталитический эффект наночастиц, выражающийся в увеличении гетерогенной константы скорости переноса электрона может достигать шести порядков.

Применение в качестве биоселектирующей мембраны ферментов делает сенсоры чувствительными и очень селективными, но в тоже время имеет ряд недостатков. Ферментативно модифицированные электроды часто нестабильны и достаточно дорогие, активность ферментов может быть снижена за счёт воздействия температуры, изменения pH среды или воздействия химически агрессивных веществ. Исходя из тенденции к максимализации простоты и эффективности сенсоров, многие исследования проводят, не прибегая к ферментативному катализу.

1.2. Способы модификации электродов

В электроаналитической химии на данный момент известно много способов модификации электродов с целью улучшения их аналитических характеристик. Наиболее простой является модификация непосредственно в анализируемом растворе (инверсионная вольтамперометрия), например, осаждение ртути для определения амальгамообразующих металлов. Другим способом является введение в раствор молекул, способных к самоорганизации на поверхности электрода. В результате происходит образование упорядоченных монослоев (методика Лэнгмюра-Блодже). В большинстве случаев закрепление модификатора на поверхности электродов осуществляется путем адсорбции. Возможно так же и объемное модифицирование электродов путем внедрения модифицирующего вещества непосредственно в материал рабочего электрода, особенно хорошо данный метод нашел применение для графитовых материалов [9].

В последнее время для создания наиболее эффективных электродов стали использовать наноматериалы, синтезируемые в основном с помощью поверхностной модификаций. При синтезе и нанесении на поверхность электрода наноматериалов используют большинство известных физических и химических методических приемов, в том числе напыление в вакууме, золь-гель метод, осаждение из растворов, методику Лэнгмюра-Блодже, физическую адсорбцию, ковалентное связывание и т.д. Но наиболее перспективным методом, позволяющим создать воспроизводимую поверхность электродов, на данный момент считается метод послойного синтеза, или метод "слой за слоем" (LBL).

1.3. Метод слой-за-слоем.

Развитие нанотехнологий ставит перед препаративной химией новые задачи прецизионного синтеза нано- и мультинанослоев, а также 2D- и 3D-наноструктур на основе неорганических, органических и гибридных (неорганических и органических) веществ.

Важное место в методах синтеза мультислоев занимают методы «химической сборки», то есть послойного (слой-за-слоем) синтеза. Они основаны на проведении последовательных актов адсорбции низкоразмерных предшественников на поверхность подложки с обязательным удалением непрореагировавшего избытка

реагента. В результате на поверхности формируется слой синтезируемого вещества толщиной в единицы или доли нанометра (нанослой). При многократном повторении реакций адсорбции толщина слоя возрастает пропорционально числу циклов обработки.

Для синтеза тонкослойных структур стали использовать газообразные реагенты, за счет этого достигаются необходимые условия полной необратимости реакций. Однако существует проблема – невысокая летучесть реагентов при сравнительно низких используемых температурах (как правило, ниже 400°C). Также, для получения нанослоев в качестве реагентов все шире стали использовать растворы солей, содержащие ионы, взаимодействующие на поверхности сорбента с образованием труднорастворимых соединений.

Большинство реакций неорганических соединений проводят в растворах. Растворы реагентов применяют и для получения тонких слоев неорганических веществ методами химической металлизации, щелочного оксидирования, фосфатирования или хроматирования, которые в настоящее время нашли широкое применение в машиностроении для защиты поверхности металлической изделий.

Основная особенность этих методов заключается в использовании так называемого смесового режима, при котором конечный продукт образуется из смеси реагентов при смещении равновесия в сторону образования наиболее труднорастворимого вещества [10].

[1.4. Электроды на основе наноматериалов \(модифицированные наночастицами серебра\)](#)

В литературе были найдены данные о важности определения йодид-ионов [11,12]. Йод - элемент, необходимый для нормального роста и развития животных и человека. В организме человека он присутствует только в небольшом количестве (15-20 мг) и потребность в нем составляет всего 100-150 мкг в день. Особое биологическое значение йода заключается в том, что он является составной частью молекул гормонов щитовидной железы – тироксина и трийодтиронина. В настоящее время в России до 70 процентов пациентов с эндокринологическими патологиями имеют заболевания щитовидной железы. При этом такие заболевания, как диффузный и диффузно-узловой эндемический зоб, аутоиммунный тиреоидит, диффузный

токсический зоб и тиреоидные опухоли часто связаны с наличием йодной недостаточности. Дефицит йода и развивающийся дефицит тиреоидных гормонов вызывают снижение индекса интеллекта у потомства. От дефицита йода страдает не только мозг ребенка, но и, согласно результатам многочисленных исследований, его слух, зрительная память и речь. В йоддефицитных регионах у женщин нарушается репродуктивная функция, увеличивается количество выкидышей и мертворождений. Недостаток йода может сказаться на работе жизненно важных органов и привести к задержке физического развития [13]. Помимо абсолютной недостаточности, не меньшую роль в генезе тиреоидной патологии играют факторы, приводящие к возникновению относительной йодной недостаточности. Такая патология возникает при поражении печени и желудочно-кишечного тракта, при поступлении в организм йода в форме, затрудняющей его всасывание, а также при нарушении процессов превращения йодтирозинов в йодтиронины. Врожденное отсутствие йодконцентрирующих механизмов в щитовидной железе служит одной из причин развития зоба. Чрезмерное употребление пищи с высоким содержанием йода и введение фармакологических доз йодидов в виде препаратов для лечения хронических легочных заболеваний в составе рентгеноконтрастных препаратов могут способствовать развитию зоба, появлению симптомов гипотиреоза или гипертиреоза у больных со скрытыми формами заболеваний щитовидной железы. Таким образом, высокая степень грамотности и информированности о состоянии потребления йода населением необходима врачам-клиницистам и врачам-лаборантам.

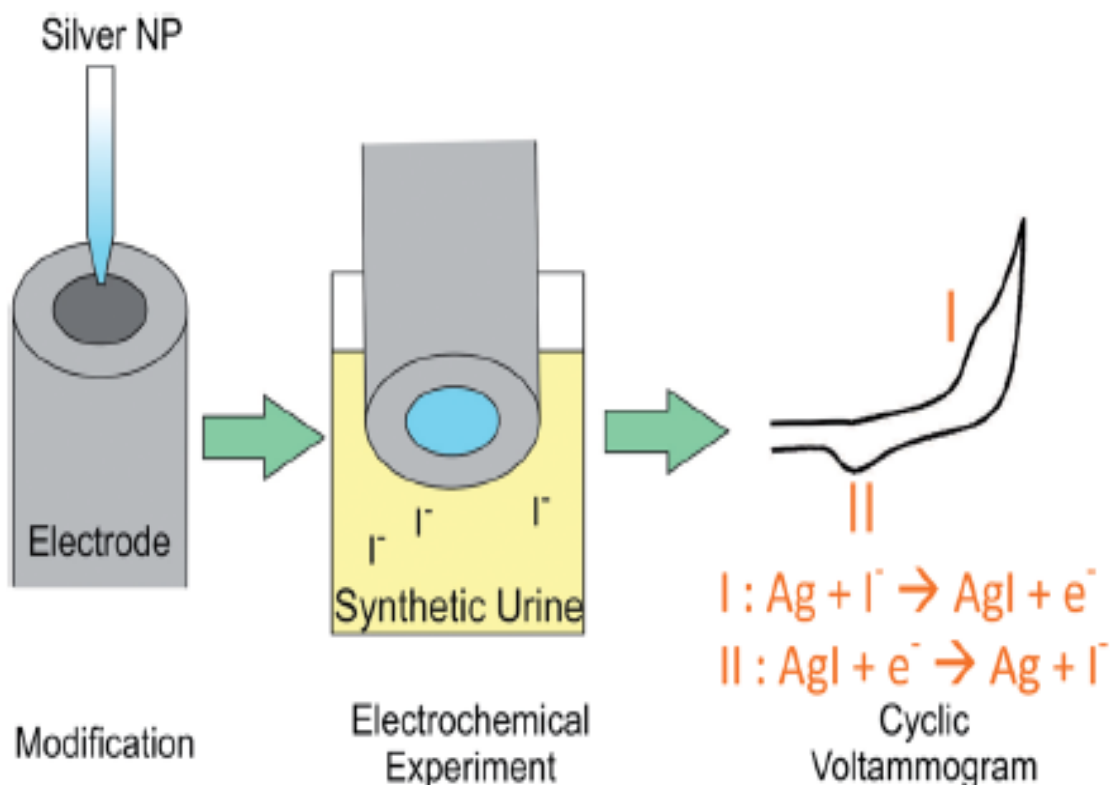
В связи с тем, что около 90% потребляемого с пищей йода выводится с мочой, концентрация йода в моче может служить показателем, адекватно отражающим его потребление. Тем не менее концентрация йода в моче меняется день ото дня и даже в течение суток и поэтому не может отражать обеспеченность конкретного человека йодом. Кроме того, в случае, если экскреция креатинина понижена, например, при дефиците белкового питания, концентрация йода в моче может быть ложно завышена. По этой причине предпочтительнее определять концентрацию йода в пробе, которая является смесью трехразовых порций мочи, собранных в разные дни. Если медиана экскреции йода с мочой превышает 100 мкг/л, это означает, что в данной популяции дефицита йода нет [14].

Для определения йодид-ионов используют электроды, модифицированные наночастицами серебра. Рассмотрим несколько вариантов получения таких электродов.

В работе [12] данные электроды были получены методом drop-casting (на угольный электрод капали суспензию наночастиц серебра, разбавленных сверхчистой водой, и далее сушили в атмосфере азота).

Синтез наночастиц серебра проводили по методу Ли-Мейзеля: водный раствор AgNO_3 добавляли в воды и кипятили смесь в течение 15 мин. Затем к реакционной смеси добавляли раствор цитрата натрия. Данную реакционную смесь выдерживали при перемешивании в течение 1 часа, а затем охлаждали до комнатной температуры [15].

Измерения проводили методом циклической вольтамперометрии, электролитом служил 0,1М раствор нитрата натрия, а также синтетическая моча (0,2М раствор хлорида калия).



На вышеприведенном рисунке представлена схема данного сенсора, а также вид циклической кривой. На которой можно увидеть 2 пика: 1) окисление серебра; 2)

восстановление серебра, соответственно. В отсутствии же ионов йода – никакого сигнала не наблюдалось.

Коллоидные частицы серебра синтезированы путем смешения растворов нитрата серебра (150 мл 0,009%) и цитрата натрия (1,5 мл 1%).

В начале, раствор нитрата серебра доводили до кипения (101°C), затем в данный раствор (при перемешивании) добавляли по каплям раствор цитрата натрия. Полученную смесь кипятили при непрерывном перемешивании в течение еще 1 часа. Далее, раствор охладили до комнатной температуры и добавили 3-меркаптопропионовую кислоту (МРА) для хорошей адсорбции и соединения наночастиц серебра с $-NH_2$ группой на поверхности ИТО-электрода.

Для этого ИТО-электрод подготавливали в ультразвуковой бане в течение 5 минут путем последовательного очистки в трех растворах: воде, ацетоне и этаноле. А также помещали в 1М раствор серной кислоты [16] для увеличения возможности подхода к поверхностным гидроксильным группам, далее электрод промывали водой и после поместили в смесь $H_2O_2/NH_4OH/H_2O$ при температуре 70°C на 1 час. Это делали для быстрой активации поверхности электрода [17].

Затем, активированный электрод погружали в 1% раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTS) и этанола на 3 часа. После данной процедуры поверхность ИТО-электрода модифицирована группой $-NH_2$ [18].

Эксперимент проводили методом циклической вольтамперометрии, электролитом служил 0,2М раствор сульфата натрия.

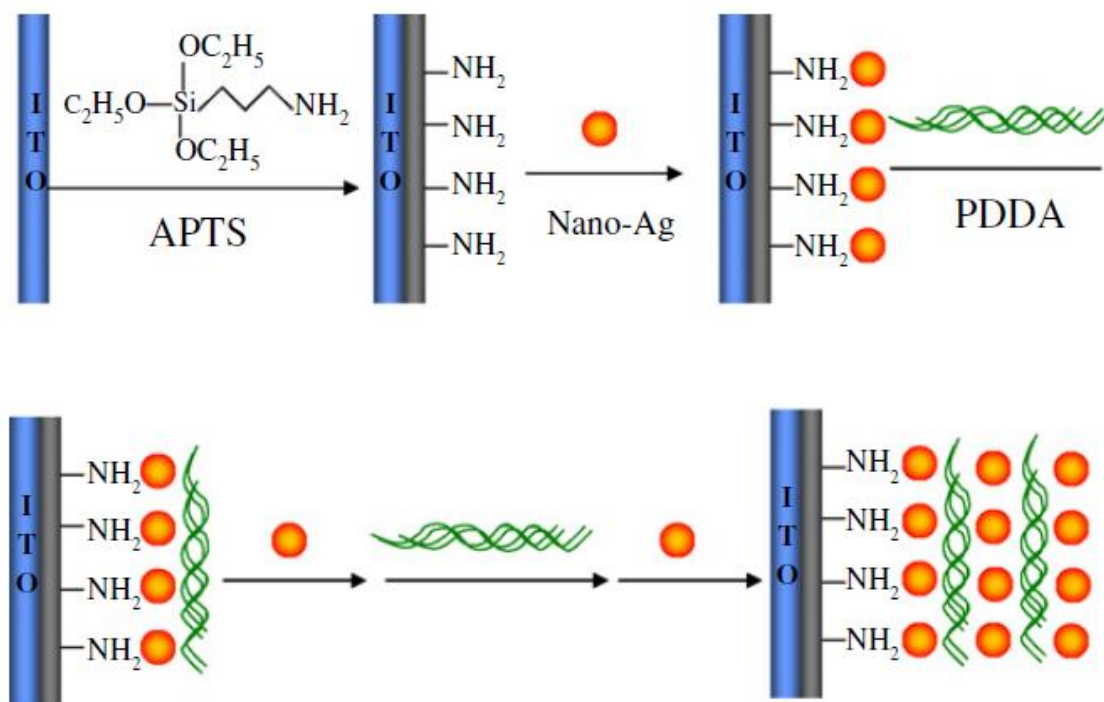


Рисунок 1. Многослойный процесс конъюгации наночастиц серебра на поверхность ИТО-электрода.

В работе [19] серебряные нанопроволоки были получены в условиях полиольного синтеза, в присутствии полимера-стабилизатора поливинилпирролидона (ПВП) и L-цистеина.

В данном синтезе этиленгликоль сперва вводили в колбу и подвергали предварительному нагреву до 160°C в течение 10 минут. Затем 1М раствор нитрата серебра в этиленгликоле вводили в течение 10 секунд, в то время как 3М раствор ПВП в этиленгликоле, содержащего 1 ммоль L-цистеина, прикапывали в течение 10 минут. Реакционную смесь оставляли на 20 минут. Конечный продукт промывали ацетоном, этанолом и водой центрифугированием (3000 об/мин) в течение 5 минут для удаления возможных примесей. Принимая во внимание, что серебряные нанопроволоки не будут отделяться друг от друга до тех пор, пока они сконцентрированы, очищенные серебряные нанопроволоки суспендировали в воде с концентрацией 10 мг/мл для определения нужных характеристик.

Для изготовления сенсора на галогенид-ионы, платиновый электрод (диаметр 3 мм) полировали порошком оксида алюминия, затем промывали этанолом и дистиллированной водой в ультразвуковой ванне. Далее платиновый электрод был

предварительно электрохимически обработан с помощью метода циклической вольтамперометрии (потенциалы циклирования от -600 до + 1000mV) в растворе 0,5M H₂SO₄, пока не достигли устойчивого состояния. Затем, определенное количество суспензии наночастиц серебра капали на поверхность приготовленного платинового электрода, после сушили при комнатной температуре.

Эксперимент проводили методом циклической вольтамперометрии, электролитом служил 0,1M раствор фосфатного буфера (pH=7).

1.5. Методы исследования наноструктурированных поверхностей

1.5.1. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (SEM)

При помощи данного метода получают приближенные изображения поверхностей порядка нанометров. Разрешающая способность (способность различать тонкие детали) оптического микроскопа ограничена длиной волны фотонов видимого света. Наиболее мощные оптические микроскопы могут обеспечить наблюдение деталей с размером 0.1-0.2 мкм [20]. Для того чтобы увидеть более тонкие детали, объекты размером в десятки нанометров, необходимо сократить длину волны, которая освещает объект исследования. Для этого используют не фотоны, а, электроны, длина волны которых намного меньше, что и является методом электронной микроскопии.

Основа сканирующего электронного микроскопа — электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании остросфокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ — 50 кэВ) на поверхности образца (рисунок 2). Прибор обязательно должен быть оснащен вакуумной системой. Также в каждом РЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях. При взаимодействии электронов с объектом возникают несколько видов сигналов, каждый из которых улавливается специальным детектором. Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно (например, изображение во вторичных электронах, изображение в отраженных электронах, рентгеновское изображение (карта)) [21].

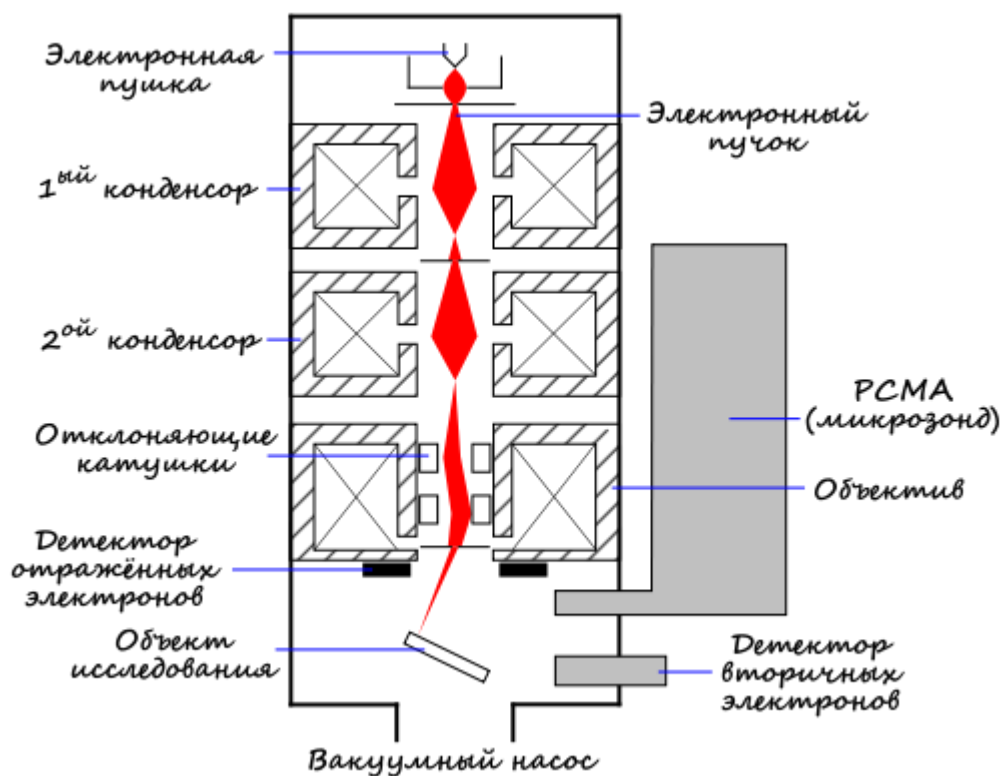


Рисунок 2. Схема сканирующего (растрового) электронного микроскопа.

РЭМ оснащаются детекторами позволяющими отобрать и проанализировать излучение возникшее в процессе взаимодействия и частицы изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур.

Основные типы сигналов, которые генерируются и детектируются в процессе работы РЭМ:

- вторичные электроны (ВЭ или режим рельефа)
- отражённые электроны (ОЭ или режим контраста по среднему атомному номеру)
- прошедшие через образец электроны, в случае установленной STEM-приставки (используется для исследования органических объектов)
- дифракции отражённых электронов (ДОЭ)
- потери тока на образце (ПЭ или детектор поглощенных электронов)
- ток, прошедший через образец (ТЭ или детектор прошедших электронов)

- характеристическое рентгеновское излучение (РСМА или рентгеноспектральный микроанализ, ВДА или волнодисперсионный анализ)

- световой сигнал (КЛ или катодолюминесценция). Все возможные типы детекторов, установленные на одном приборе, встречаются крайне редко [22,23].

1.5.2. Дифракция рентгеновских лучей (X-ray diffraction - XRD)

Для исследования свойств полупроводников и оксидов, определяющих их электрохимическое поведение, используется широкий набор спектроскопических методов [24]. Рентгеновская дифрактометрия (рентгенодифракционный анализ, XRD – X-ray diffractometry) основана на способности рентгеновских лучей отражаться от плоских сеток, образованных атомами в кристаллической решетке материала. Это приводит к возникновению дифракционных отражений (дифракционных максимумов), каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью [25]. Явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах открыт Лауэ, теоретическое обоснование явлению дали Вульф и Брэгг (условие Вульфа-Брэгга). Как метод, рентгеноструктурный анализ разработан Дебаем и Шеррером.

Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла. Рентгеноструктурный анализ и по сей день является самым распространенным методом определения структуры вещества в силу его простоты и относительной дешевизны.

Кристаллическая решетка - это регулярное трехмерное распределение атомов в пространстве, имеющее различную симметрию. Кристаллическая решетка в заданном направлении может рассматриваться как серия параллельных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии d . Любое кристаллическое вещество характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний d с различными ориентациями плоскостей. Когда монохроматизированный рентгеновский луч с длиной волны l падает на систему кристаллических плоскостей под углом q , дифракция возникает, только если пути проходимые лучами, отраженными от различных кристаллических плоскостей, различаются на целое число длин волн. Это явление описано законом Брэгга:

$$n \cdot l = 2 \cdot d \cdot \sin q$$

При изменении угла q , условия закона Брэгга удовлетворяются поочередно для различных систем плоскостей в поликристаллическом материале, в результате чего, на дифрактограмме исследуемого вещества последовательно, с изменением угла, появляются рентгеновские рефлексы - пики (линии дифрактограммы) с явным максимумом. Координаты и высота пиков характеризуют исследуемое вещество. Эти данные передаются в программное обеспечение, где обрабатываются в зависимости от вида исследований.

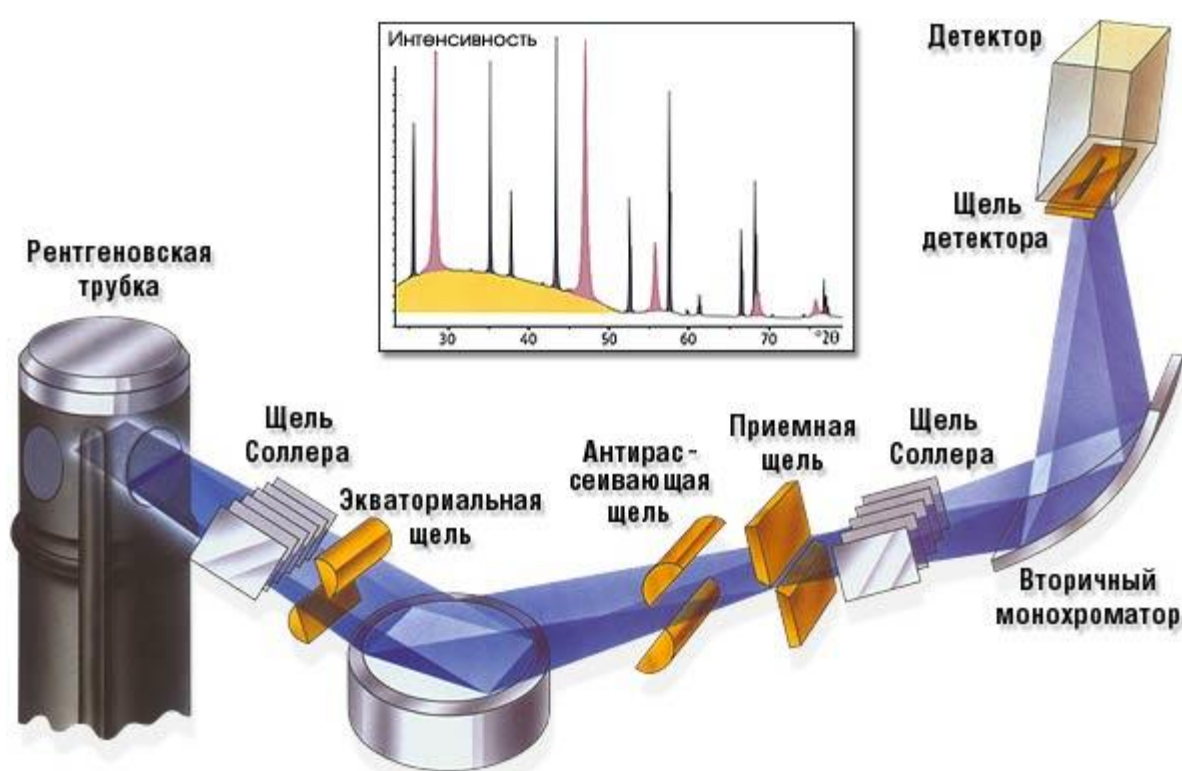


Рисунок 3. Принципиальная схема дифрактометра Брег-Брентано

Главные компоненты дифрактометра - рентгеновская трубка и детектор. Они размещаются на гониометре (система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца). Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (т.е. детектируемый сигнал). Детектор во время движения (при изменении угла q) непрерывно регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра

придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований.

Наиболее распространенный вид дифрактометрических исследований - идентификация фаз и количественный анализ фазового состава образца. На рисунке показана типичная дифрактограмма образца: состоит из двух кристаллических фаз с разными размерами кристаллитов и аморфной фазы.

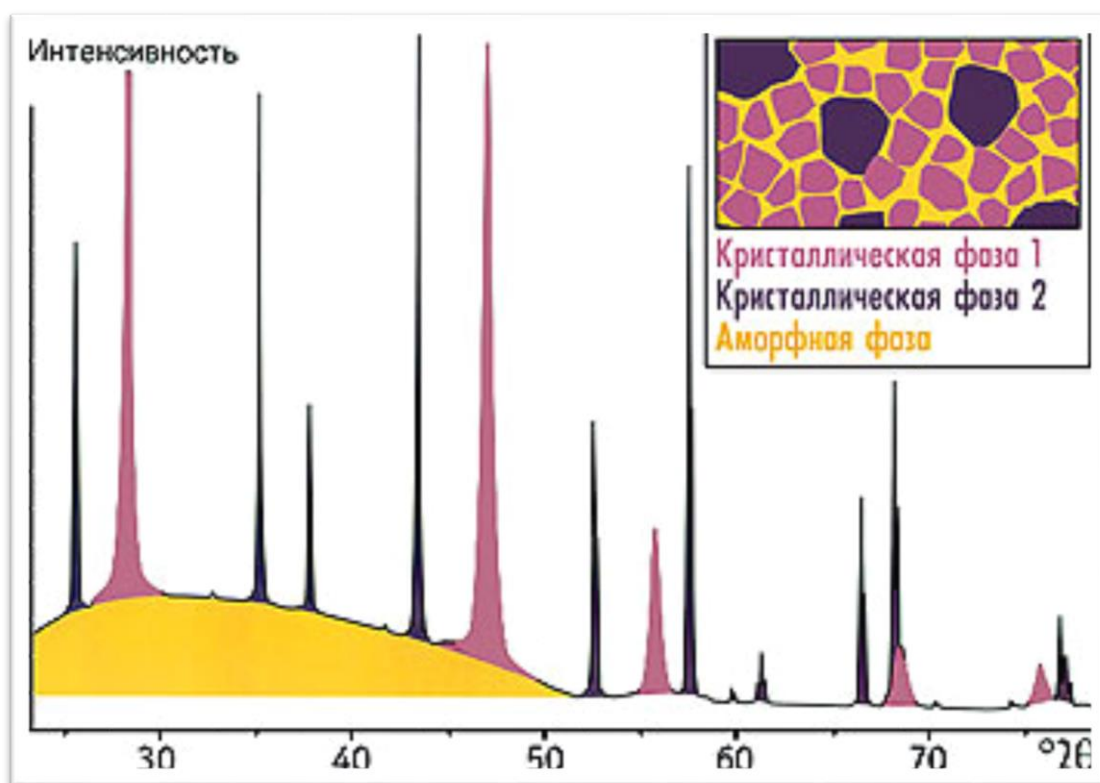


Рисунок 4. Дифрактограмма образца.

Каждой фазе образца соответствуют свои пики дифракции рентгеновского излучения (показаны различными цветами). Остроконечные пики получены от кристаллических фаз образца, а нелинейный фон - от аморфной фазы.

Дифрактограмма содержит пики от всех фаз образца независимо от их числа. По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце т.е. происходит идентификация фаз.

Идентификация достигается путем нахождения в базе данных таких же рентгеновских пиков, как на дифрактограмме исследуемого образца. По высоте (интенсивности) пиков производят количественный анализ кристаллических фаз, то есть определяют концентрацию каждой кристаллической фазы образца. По

интенсивности нелинейного фона определяют суммарное содержание аморфных фаз [26].

1.5.3. Метод циклической вольтамперометрии

Метод циклической вольтамперометрии сегодня используется довольно часто, поскольку позволяет получить богатую экспериментальную информацию о кинетике и термодинамике многих систем.

Характерная форма циклических вольтамперограмм зависит от скорости процессов массопереноса в фазе раствора. Для понимания происхождения формы кривой представляют ток при определенном потенциале, как сумму двух более “простых” токов: первого тока, возникающего при скачке потенциала, и уменьшающегося со временем, и второго тока, стационарного, который не зависит от времени. Рейнмут [27,28] изобразил концепцию в трехмерном виде, представленном на рисунке 5а.

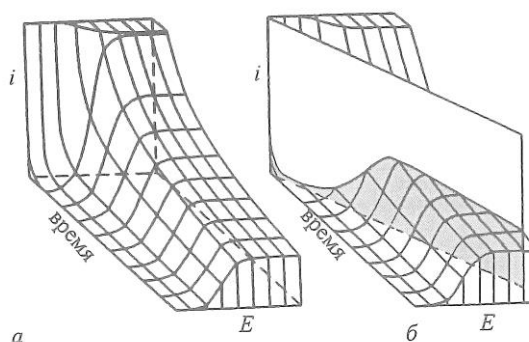


Рисунок 5

Линия тока на диаграмме, расположенной по диагонали (рисунок 5б) соответствует вольтамперограмме, и, так как она объединяет в одном эксперименте особенности и переходного процесса, и стационарного состояния, в вольтамперометрии анализ полученных данных более сложный.

Однако это позволяет оценивать информацию в совокупности по сравнению с той, которая может быть получена в результате отдельного применения хроноамперометрии или постоянноточковых методов.

На рисунке 6 приведены для сравнения характерные особенности протекания процессов в условиях стационарного состояния, при скачке потенциала и в условиях циклической вольтамперометрии.

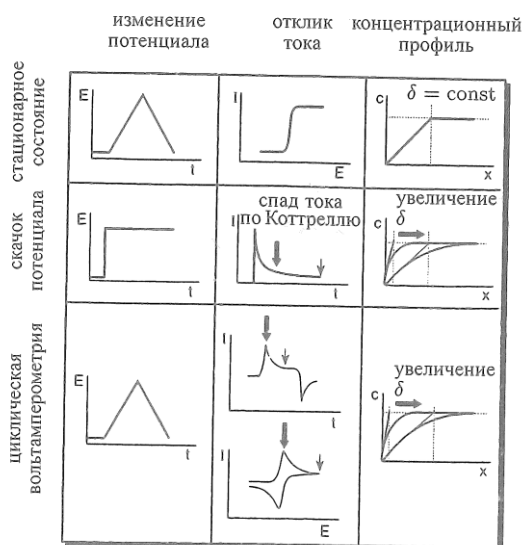


Рисунок 6

В стационарных условиях параметры электродного процесса не зависят от времени, и вольтамперограмма имеет S-образную форму. Наиболее важная характеристика - концентрационный профиль в фазе раствора. Для стационарного процесса толщина диффузионного слоя δ не зависит от времени и остается постоянной. При хроноамперометрических измерениях после скачка потенциала граница диффузионного слоя непрерывно смещается в фазу раствора. В условиях циклической вольтамперометрии в начальный момент диффузионный слой также смещается в фазу раствора. Однако его расширение сопровождается изменением концентрационного градиента, происходящего после изменения направления сканирования потенциала.

Толщина диффузионного слоя при максимальном токе пика для электрохимически обратимого процесса равна приблизительно:

$$\delta_{\text{пик}} = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot D}{n \cdot F \cdot \vartheta}}$$

Хотя теория и практика циклической вольтамперометрии первоначально развивались применительно к линейной развертке потенциала, в настоящее время имеются многочисленные вольтамперометрические методы, в которых используется

производная от циклической вольтамперограммы или применяется ступенчатая развертка в виде последовательности импульсов потенциала, а также более сложные формы изменения потенциала, например, циклическая переменноточковая вольтамперометрия и вольтамперометрия с фурье-преобразованием.

Наиболее общая экспериментальная установка для регистрации циклических вольтамперограмм состоит из электрохимической ячейки с тремя электродами, а именно противоиэлектрода (вспомогательного электрода ВЭ), электрода сравнения (ЭС), и рабочего электрода (РЭ), погруженных в жидкость и связанных с потенциостатом (Рисунок 7а).

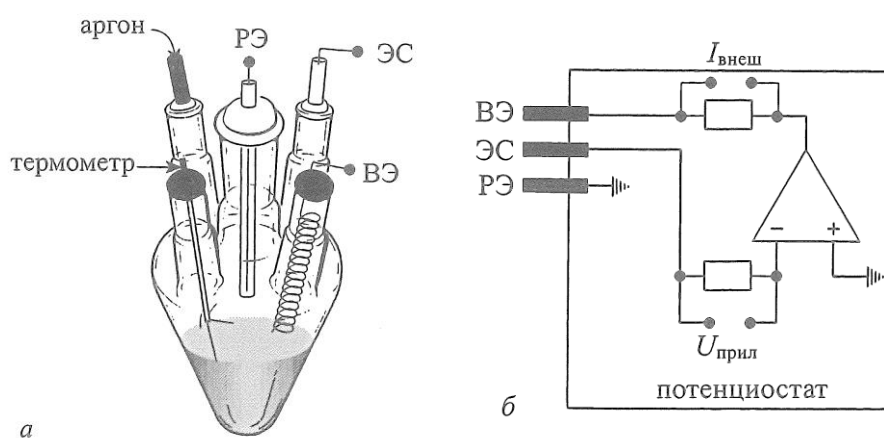


Рисунок 7

Потенциостат [27,29] (Рисунок 7б) позволяет контролировать разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом с минимальным влиянием омического падения напряжения IR в растворе. В этой схеме ток, текущий через электрод сравнения также является минимальным. При этом электрод сравнения практически не поляризуется, и, следовательно, разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения остается постоянной. Расположение рабочего электрода вблизи электрода сравнения позволяет минимизировать омическое падение напряжения между электродом сравнения и рабочим электродом, обусловленное сопротивлением раствора.

В обычных экспериментальных условиях толщина диффузионного слоя на несколько порядков больше соответствующей величины для диффузионного слоя (Рисунок 8).

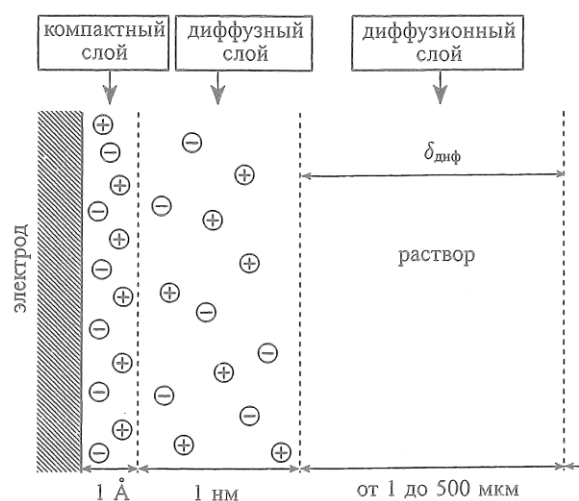


Рисунок 8

С началом изменения потенциала электрода концентрация исследуемого вещества уменьшается и граница ее изменения непрерывно смещается в фазу раствора в течение времени t , необходимого для достижения расстояния $\delta_{\text{диф}}$, которое можно найти из следующего уравнения, где D -коэффициент диффузии [27,30]:

$$\delta_{\text{диф}} = \sqrt{\frac{4 \cdot D \cdot t}{\pi}}$$

Для очень больших скоростей изменения потенциала верхний предел в циклической вольтамперометрии ограничен значением, при котором выполняются условия стандартной теории, то есть, толщина диффузионного слоя равна толщине диффузионного слоя.

Циклические вольтамперограммы при малых скоростях сканирования имеют разность пиков близкую к теоретически ожидаемой величине для обратимого процесса:

$$\Delta E_p = 2,218 \cdot R \cdot \frac{T}{F} = 57 \text{ мВ}$$

При этом токи пиков, возрастают прямо пропорционально корню квадратному из скорости сканирования потенциала. В этих условиях электродный процесс контролируется диффузией и называется “электрохимически обратимым” или “нернстовским” в пределах временной шкалы, применяемой в рассматриваемом эксперименте.

Много лет назад теоретическое выражение для тока пика обратимой циклической вольтамперограммы было получено в виде функции скорости сканирования потенциала и называется уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$I_p = -0,446 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot [A]_{\text{объем}} \cdot \sqrt{(n \cdot F \cdot \vartheta \cdot D)/(R \cdot T)}$$

Согласно этому уравнению, зависимость тока пика I_p от скорости сканирования пропорциональна корню квадратному из скорости сканирования λ , что указывает на процесс, контролируемый диффузией.

Обратимые циклические вольтамперограммы не всегда соответствуют процессу контролируемому диффузией. Например, если окисленная и восстановленная формы исследуемого вещества адсорбируются на поверхности электрода или сконцентрированы в тонком слое раствора, смежного с поверхностью электрода, то этот случай имеет важное значение. Тогда в отличие от циклических вольтамперограмм с полубесконечной диффузией к плоскому электроду, для редокс-процессов адсорбированных молекул или ограниченных тонким слоем вблизи поверхности электрода, зависимость тока пика имеет линейную зависимость от скорости сканирования потенциала:

$$I_p = -\frac{n^2 \cdot F^2}{4 \cdot R \cdot T} \cdot \vartheta \cdot V \cdot [A]_{\text{объем}}$$

$$I_p = -\frac{n^2 \cdot F^2}{4 \cdot R \cdot T} \cdot \vartheta \cdot A \cdot \Gamma_0$$

Ширину пика на половине высоты, ΔE_{hh} , на вольтамперограмме, приведенной на рисунке 6, можно определить как

$$\Delta E_{hh} = 3,53 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} = 90,6 \text{ мВ}$$

Для одноэлектродного процесса при 25⁰С. В случае сильно адсорбирующихся веществ любое отклонение от идеала или изотермы Ленгмюра при отсутствии взаимодействия между компонентами редокс-системы отражается на свойствах поверхности электрода как изменение ΔE_{hh} .

На рисунке 9 показано влияние омического падения напряжения и емкости на форму циклических вольтамперограмм [27,31]. В идеальном случае присутствие не

зависящей от потенциала емкости рабочего электрода вызывает дополнительный нефарадеевский ток.

$$I_{\text{емк}} = C_w \cdot \vartheta$$

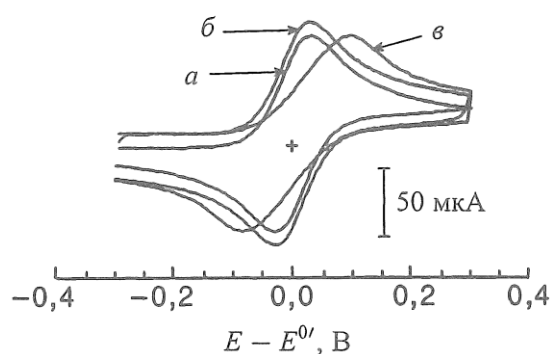


Рис. П.1.12. Модельные циклические вольтамперограммы, отражающие влияние емкости на границе раздела фаз и сопротивления раствора: *a* — обратимая циклическая вольтамперограмма ($D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $c = 1 \text{ ммоль/л}$, $A = 0,01 \text{ см}^2$, скорость сканирования 10 В/с); *б* — с учетом влияния емкости $C_w = 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{с/В}$; *в* — с некомпенсированным дополнительным сопротивлением $R_u = 600 \text{ Ом}$

Рисунок 9

Который повышает токи пиков как в прямом, так и в обратном направлениях изменения фарадеевского тока. Емкость состоит из нескольких составляющих, а именно из емкости двойного электрического слоя, диффузионного слоя и объемной емкости раствора, которая становится особенно заметной для электродов малых размеров. С другой стороны, наличие не скомпенсированного сопротивления приводит к отклонению приложенного потенциала от истинного значения на величину IR_u , где R_u обозначает не скомпенсированное сопротивление. Из вышеуказанного рисунка видно, что смещение потенциала пика и форма вольтамперометрической кривой зависят от сопротивления раствора. Если значение не скомпенсированного сопротивления известно, можно ввести поправку по оси потенциалов [27].

1.5.4. Метод амперометрии

Амперометрия относится к методам электрохимического анализа, в которых приложенное к ячейке напряжение поддерживается постоянным, а протекающий через ячейку ток является функцией концентрации, времени и ряда других факторов. В данном методе измеряется фарадеевский ток, пропорциональный концентрации определяемого вещества.

В качестве индикаторных электродов в амперометрии чаще всего применяют твердые (стеклоуглерод, серебро, платина) стационарные или вращающиеся электроды различной формы, а в качестве электродов сравнения — хлоридсеребряный

или каломельный электрод. Эти электроды помещают в анализируемую среду и прикладывают к ним постоянное напряжение. Измеряемым параметром служит сила тока i . Поскольку величина i зависит от скорости электрохимической реакции, протекающей на индикаторном электроде, то устанавливают такой потенциал, который соответствовал бы области диффузионного тока i_d вещества, участвующего в электродной реакции. Обычно потенциал индикаторного электрода устанавливают на 0,1 – 0,3 В более отрицательным (или положительным), чем потенциал полуволны. Если потенциал выбран правильно, то прямолинейная зависимость $i_d(C)$ сохраняется в широком диапазоне концентраций. Если же потенциал не соответствует области диффузионного тока, то эта зависимость имеет изгиб.

Избирательность амперометрических измерений в принципе невелика. Она обеспечивается лишь значением потенциала, приложенного к индикаторному электроду, что позволяет ему не реагировать на содержащиеся в растворе примеси и электрохимически активные вещества, которые восстанавливаются (окисляются) при более отрицательных (положительных) потенциалах, чем потенциал определяемого компонента [9].

1.5.5. Метод коммутационной амперометрии

Вся история развития вольтамперометрии, как группы электроаналитических методов, с момента открытия полярографии Я. Гейровским в 1922 г., связана с повышением чувствительности аналитических измерений. Это обусловлено тем, что измеряемая суммарная величина электрического тока, вызванного протеканием электрохимической реакции, содержит в идеальном случае две составляющих: зависящую от концентрации – фарадеевскую, и ток заряжения двойного электрического слоя (ДЭС), который не зависит от концентрации деполяризатора. В этом случае электрохимическую ячейку принято представлять эквивалентной схемой Рэндлса (рисунок 10) [32]:

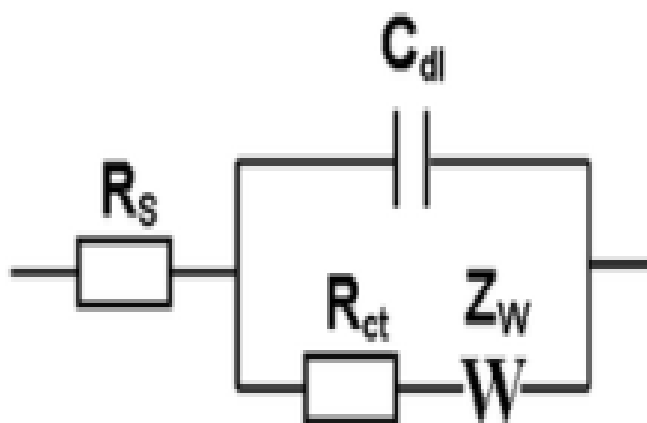


Рисунок 10. Эквивалентная схема Рэндлса

R_s – суммарное омическое сопротивление ячейки;

R_{ct} – сопротивление переноса заряда;

C_{dl} – емкость двойного слоя;

Z_W – импеданс Варбурга.

Для этой схемы ток, протекающий в цепи, можно представить следующей суммой:

$$I = i_F + i_{dl}, \quad (1)$$

где I – средний ток в цепи, i_F – фарадеевская, а i_{dl} – емкостная составляющая тока.

Если ограничиться случаем амперометрических измерений, т.е. измерять ток при фиксированном потенциале в области предельного диффузионного тока, то можно преобразовать выражение (1) следующим образом:

$$I = KC + i_{dl}, \quad (2)$$

где K – константа, C – концентрация деполяризатора.

Таким образом, величина емкостной составляющей тока определяет чувствительность амперометрических измерений.

Методы, направленные на улучшение соотношения фарадеевского и емкостного токов, можно условно разделить на две группы: математические и аппаратные. Среди основных вариантов математических методов следует выделить дифференцирование вольтамперограмм [33], Фурье-преобразование [34] и Вейвлет-

преобразование [35]. Эти способы основаны на разной скорости изменения фарадеевского и емкостного тока при линейном, импульсном [36] или частотно модулированном изменении потенциала электрода и применимы не только в вольтамперометрии, но и в амперометрии.

Аппаратные методы: временная (частотная) [36] и фазовая [37–39] селекции сигнала построены на разной скорости изменения фарадеевского и емкостного токов во времени после наложения импульса потенциала или на разной зависимости фарадеевской и емкостной составляющей от фазы налагаемого переменного напряжения.

Другой подход к улучшению сигнал – шум в вольтамперометрии связан с накоплением полезного сигнала. Этот способ – дифференциальная многоимпульсная вольтамперометрия с интегрированием – был реализован Ривсом с соавторами в цикле работ, отраженных в обзоре [40], и основан на «накоплении» полезного сигнала, возникающего в результате многократного импульсного воздействия на рабочий электрод. Наиболее широко распространенный способ повышения чувствительности – инверсионная вольтамперометрия [33] – основан на предварительном концентрировании аналита на электроде.

Таким образом, количество способов улучшения соотношения шум – сигнал в вольтамперометрии достаточно велико и позволяет достигнуть пределов обнаружения на уровне $5 \cdot 10^{-8}$ М в прямых вариантах и до 10^{-12} М в инверсионных. В амперометрии до недавнего времени применялись только способы, основанные на нормальных импульсных вариантах с чувствительностью до $5 \cdot 10^{-7}$, и только в последнее время появился более чувствительный импульсно-переменноточковый вариант амперометрии [41–44].

Возможен другой подход к амперометрическим измерениям – коммутационная амперометрия – при котором и фарадеевский, и емкостный токи зависят от концентрации.

В предлагаемом способе измерений поляризующее напряжение поддерживается постоянным. Ток возникает в результате периодического прерывания контура электрохимической ячейки. Однако, помеха в виде тока заряжения не порождается, а возникающий ток в основном содержит информативную емкостную

составляющую, пропорциональную концентрации определяемого иона, и незначительную фарадеевскую часть.

Для простоты дальнейшего рассмотрения сформулируем некоторые допущения:

Требования к прибору:

Переходное время потенциостата бесконечно мало;

Белый шум прибора равен нулю.

Условия измерений:

Измерение происходит в условиях стационарной диффузии, при интенсивной принудительной конвекции анализируемого раствора;

Поляризующее напряжение E постоянно и равно потенциалу предельного тока электрохимической реакции;

Концентрация аналита (деполяризатора) мала.

Преобразуем схему измерений следующим образом. В обычную схему для электрохимических измерений введем коммутатор (переключатель), позволяющий замыкать и размыкать цепь на короткие (микро- и миллисекунды) промежутки времени (рисунок 11).

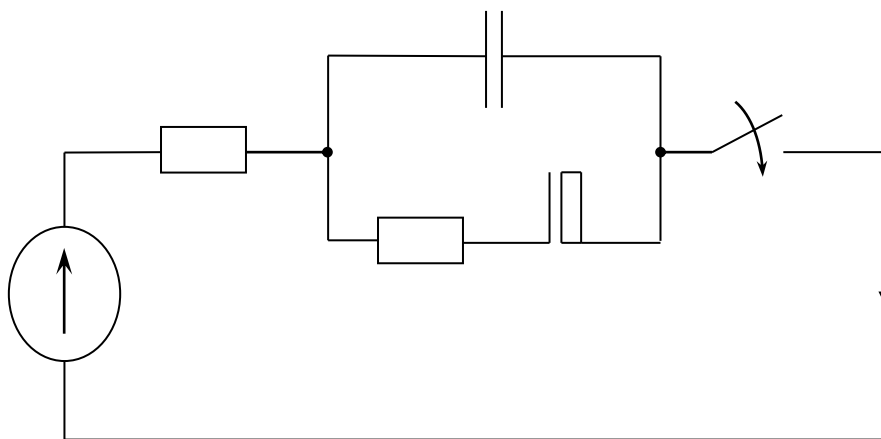


Рисунок 11. Эквивалентная схема Рэндлса с коммутатором.

E – поляризующее напряжение;

R_s – суммарное омическое сопротивление ячейки;

R_t – сопротивление переноса заряда;

C_d – емкость двойного слоя;

W – импеданс Варбурга;

C – коммутатор;

$I_k(t)$ – коммутационный ток.

Согласно допущению 2.1. диффузионный поток на рабочий электрод постоянен, что, согласно первому закону Фика, определяет постоянный ток электрохимической реакции. Поэтому в схеме рис. 11 ветвь, содержащую последовательно соединенные сопротивление переноса заряда R_t и импеданс Варбурга W , можно заменить на источник постоянного тока, значение которого определяется следующим образом:

$$I_{\text{эх}} = nFA \frac{D}{\delta} C_x^0, \quad (3)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции, F – число Фарадея, A – эффективная площадь поверхности рабочего электрода, D – коэффициент диффузии, δ – толщина диффузионного слоя (слоя Нернста), C_x^0 – объемная концентрация определяемого вещества.

Тогда схема протекания тока при коммутационных измерениях примет следующий вид для замкнутого и разомкнутого состояний коммутатора (рисунок 12):

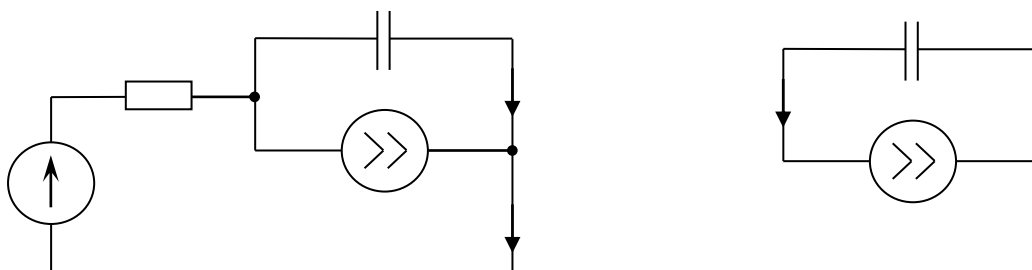


Рисунок 12. Схема протекания тока при коммутационных измерениях

а) - для замкнутого состояния коммутатора C ;

б) - а для разомкнутого состояния коммутатора C .

Предположим, что коммутатор С замыкает цепь тока ячейки на время t_3 , а на время t_p цепь размыкается, причем замыкание и размыкание повторяются периодически в течение всего эксперимента. После начала процесса периодической коммутации в течение первых нескольких периодов происходит заряд емкости C_d , что вызывает появление импульсного тока заряда. При этом с каждым замыканием коммутатора происходит подзаряд емкости C_d током $I_3(t)$, который возникает во внешней по отношению к ячейке цепи и доступен для измерения (рис.12а). После размыкания коммутатора емкость C_d разряжается током электрохимической реакции. По истечении некоторого времени начальный переходный процесс затухает, и процесс заряда-разряда емкости повторяется периодически, т.е. наступает стационарное состояние, которое характеризуется периодическим повторением тока $I_k(t)$. Из условия стационарности процесса следует, что заряд, сообщаемый емкости двойного слоя C_d на этапе замыкания равен заряду, теряемому емкостью на поддержание электрохимической реакции на этапе размыкания:

$$Q_3 = Q_p, \quad (4)$$

где Q_3 – заряд, сообщаемый емкости двойного слоя на этапе замыкания; Q_p – заряд, теряемый на поддержание электрохимической реакции на этапе размыкания.

Так как заряд есть произведение среднего на некотором временном интервале тока на длительность этого интервала, то из уравнения (4) следует:

$$I_3 t_3 = I_p t_p, \quad (5)$$

где I_3 – средний за время замыкания ток заряда емкости, t_3 – длительность интервала замыкания, I_p – средний за время размыкания ток разряда емкости, t_p – длительность интервала размыкания.

Согласно первому закону Кирхгофа из рис.12а следует:

$$I_3(t) = I_{\text{эx}} + I_C(t), \quad (6)$$

тогда средний за время замыкания ток заряда емкости равен:

$$I_C = \frac{1}{t_3} \int_0^{t_3} I_3(t) dt - I_{\text{эx}}$$

или

$$I_C = I_{\text{КОММ}} - I_{\text{ЭХ}}, \quad (7)$$

где $I_{\text{КОММ}}$ – средний за время замыкания ток во внешней цепи.

Согласно допущению 2.3., концентрация деполяризатора мала. Поэтому и ток электрохимической реакции настолько мал, что за время разряда напряжение на емкости двойного слоя существенно не изменится, так что допущение 2.2. остается в силе. При этом ток электрохимической реакции считаем постоянным и равным среднему току разряда:

$$I_p = I_{\text{ЭХ}} \quad (8)$$

Подставим (7) и (8) в (5) и найдем ток $I_{\text{КОММ}}$:

$$I_{\text{КОММ}} = I_{\text{ЭХ}} \frac{t_3 + t_p}{t_3}$$

или

$$I_{\text{КОММ}} = \frac{T_K}{t_3} I_{\text{ЭХ}}, \quad (9)$$

где $T_K = t_3 + t_p$ – период коммутации.

Таким образом, ток $I_{\text{КОММ}}$ является полезным сигналом, пропорциональным току электрохимической реакции.

Чтобы определить критерий малости концентрации в допущении 2.3., рассмотрим разряд емкости C_d (рис.12б). Для этой схемы справедливо выражение:

$$I_{\text{ЭХ}} = C_d \frac{\Delta U}{t_p}, \quad (10)$$

где ΔU – допустимое изменение напряжения на емкости C_d , в пределах которого ток разряда $I_{\text{ЭХ}}$ можно считать постоянным с заданной погрешностью.

Подставим значение $I_{\text{ЭХ}}$ из (3) в (10) и найдем область допустимой концентрации:

$$C_x^0 \ll \frac{\delta C_d \Delta U}{n F A D t_p}, \quad (11)$$

Выражение (11) позволяет оценить величину концентрации, для которой при заданном времени размыкания не будет происходить существенного изменения напряжения ΔU на обкладках ДЭС.

Предположим, что $\Delta U = 0,1$, измерения проводятся на ртутном пленочном вращающемся дисковом электроде, с площадью $A=0,01 \text{ см}^2$, скорость вращения $\omega=100 \text{ об/с}$ ($\delta=0,005 \text{ см}$), емкость ДЭС $C_d = 20 \text{ мкФ}$, $n=2$, $D= 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $t_p=0,1 \text{ с}$. Подстановка этих величин в формулу (11) приводит к приближительному значению $C^0= 5 \cdot 10^{-9} \text{ М}$.

Общий случай. В этом случае остаточный ток будет связан со всеми процессами, протекающими на границе электрод-раствор. Выделим основные составляющие фонового тока в этом случае:

электрохимическая реакция, включая ток подзарядки ДЭС ($I_{\text{эх}} + I_c$);

ток разряда (ионизации) примесей (I_i), который, как правило, связан с током разряда кислорода;

ток, связанный с процессами, происходящими на поверхности электрода ($I_{\text{неид}}$), обуславливающие его «неидеальную» поляризуемость. К ним можно отнести следующие процессы:

Электрохимическое растворение материала электрода;

Образование оксидных пленок;

Адсорбция компонентов растворителей (для воды – кислорода, водорода);

Электрохимическая неустойчивость растворителей (для воды – выделение кислорода в анодной области, выделение водорода в катодной области).

Таким образом, ток разряда ДЭС на стадии размыкания будет расходоваться не только на поддержание электрохимической реакции, но и на все сопутствующие процессы. Поэтому ток за период коммутации будет определяться соотношением:

$$I_{\text{комм}} = I_{\text{эх}} + I_{\text{неид}} + I_i, \quad (12)$$

а уравнение (22) примет вид:

$$I_{\text{комм}} = \frac{T_k}{t_3} (I_{\text{эх}} + I_{\text{неид}} + I_i), \quad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что на амперограммах, в случае неидеально поляризуемых электродов, всегда будет наблюдаться постоянное значение фоновых токов, вызванных разрядом (ионизацией) примесей и неидеальной поляризуемостью электрода.

Случай идеально поляризуемого электрода. В этом случае, например, для ртутного электрода, в достаточно широкой области потенциалов все сообщаемое количество электричества идет на заряджение ДЭС. Тогда уравнение (9) примет вид:

$$I_{\text{комм}} = \frac{T_k}{t_3} (I_{\text{эх}} + I_i). \quad (14)$$

То есть, для этого случая фоновый ток будет определяться только током разряда примесей.

Резюмируя все вышесказанное, можно представить форму фактора возбуждения и аналитического сигнала для коммутационной амперометрии следующим образом:

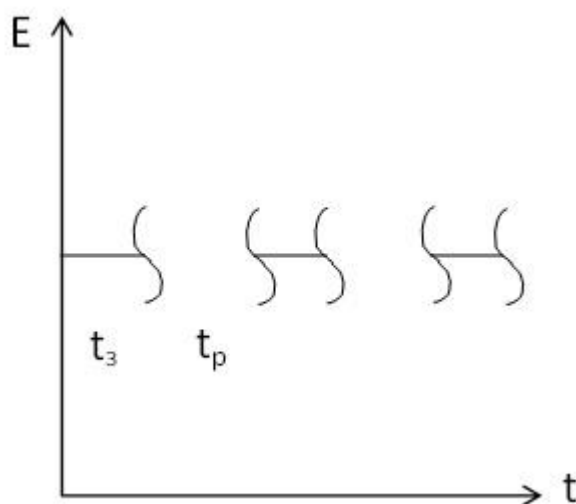


Рисунок 13. Фактор возбуждения в коммутационной амперометрии.

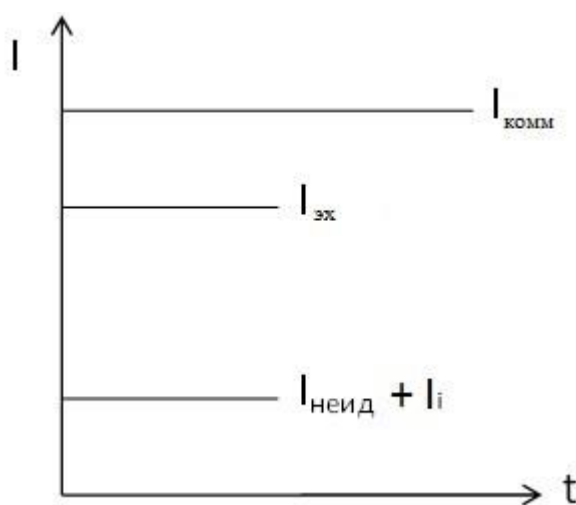


Рисунок 14. Структура аналитического сигнала в коммутационной амперометрии для общего случая.

Влияние переходного времени потенциостата. В наиболее общем виде зависимость тока может быть представлена с учетом влияния переходного времени потенциостата. Поскольку время замыкания, как правило находится в микросекундной шкале, то в общем случае следует записать:

$$I_{\text{комм}} = \frac{T_k}{t_3} (I_{\text{эх}} + I_{\text{неид}} + I_i - I_{\text{перех}}), \quad (15)$$

где $I_{\text{перех}}$ – потеря тока, связанное с выходом потенциала на постоянное значение после замыкания коммутатора.

Из последнего выражения вытекает требование к переходному времени потенциостата, которое должно быть на порядок меньше, чем время замыкания. Как правило, большинство современных приборов обладают необходимым быстродействием, поэтому данным слагаемым в уравнении (15) можно пренебречь. Приведенные выше теоретические результаты свидетельствуют о том, что коммутационная амперометрия может служить высокочувствительным инструментом при определении электрохимически активных органических соединений, в частности в электрохимических детекторах для ВЭЖХ.

С другой стороны, в амперометрических ВЭЖХ детекторах применяются твердые электроды, для которых не характерна идеальная поляризуемость.

Из уравнения (15) следует, что средний ток для таких электродов будет зависеть не только от тока электрохимической реакции, являющегося функцией концентрации аналита, но и от вклада тока неидеальной поляризуемости и тока разряда ионизации примесей. В этом случае, два слагаемых, связанных с этими процессами, в уравнении (15) будут служить «электрохимическим шумом».

Из всего выше сказанного следует, что в настоящее время в области амперометрических бесферментных сенсоров существует два основных направления повышения чувствительности измерений: применение в качестве модификаторов поверхности наноструктур, обладающих электрокаталитическими свойствами и использование новых высокочувствительных способов измерений.

Цель работы: Исследование аналитических возможностей электродов, модифицированных наноструктурами оксида марганца и серебра методом слой-за-

слоем с применением в качестве метода измерений коммутационной амперометрии на примере определения иодид-ионов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Растворы и реактивы

- 1) Сульфат натрия ТУ 6-09-1832-79, о.с.ч
- 2) Нитрат калия $\geq 99\%$ (Sigma Aldrich)
- 3) Йодид калия ГОСТ 4232-74, ч.д.а. (РеаХим)
- 4) Вода дистиллированная по ГОСТ 6907-72
- 5) Вода деионизованная не менее 16,6 МОм/см;
- 6) Аргон в/ч по ТУ 2114-005-00204760-99

2.2. Приготовление растворов

1) 0,1М раствор сульфата натрия: навеску массой 3,551г растворяют в небольшом количестве деионизованной воды, затем переносят в мерную колбу и на 250 мл и доводят до метки деионизованной водой.

2) 0,1М раствор нитрата калия: навеску массой 2,5275г растворяют в небольшом количестве деионизованной воды, затем переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят до метки деионизованной водой.

3) 0,1М раствор иодида калия: навеску массой 0,166г растворяют в 0,1М растворе сульфата натрия, и переносят в мерную колбу на 10 мл, затем доводят до метки 0,1М раствором сульфата натрия. Растворы с меньшими концентрациями готовят разбавлением исходного раствора.

2.3. Приборы и оборудование для проведения эксперимента

1) Потенциостат-гальваностат Elins P-30I с программным обеспечением для ПК. Максимальное выходное напряжение 15 В, диапазон измерения и поддержания тока до 2 А.

2) Коммутационный потенциостат ComPot;

3) Весы аналитические “ОНАУС” Discovery, НПВ 310 г, цена деления 0,00001 г, класс 1 специальный;

4) Магнитная мешалка IKA topolino (без подогрева для перемешивания до 250 мл H₂O).

2.4. Химическая посуда

- 1) Колбы мерные наливные вместимостью 10;100;250 мл
- 2) Пипетки переменного объёма (пипет – дозаторы) для дозирования жидкости в пределах 20 – 200 мкл, 1 – 5 мл
- 3) Стаканы мерные вместимостью 50, 100 мл

2.5. Электроды

В настоящей работе в качестве рабочих электродов, использовались электроды индий-олово оксида, модифицированные наночастицами серебра с оксидом марганца (IV) ($\text{Ag} - \text{MnO}_2$), изготовленные по методике, описанной ниже. В ходе измерений использовалась трехэлектродная схема, состоящая из серебряного рабочего электрода, хлоридсеребряного электрода (так как вытекающий из электрода раствор KCl является мешающим, то электрод помещали в электролитический ключ, в который был залит электролит, что и в ячейку) и платинового вспомогательного электрода.

Перед измерениями поверхность рабочего электрода очищалась от загрязнений дистиллированной водой.

2.6. Электрохимическая ячейка для проведения измерений

Рисунок иллюстрирует конструкцию измерительной электрохимической ячейки, а также электроды до модификации наночастицами $\text{Ag} - \text{MnO}_2$ и после. На рисунке 15 слева направо, соответственно: вид трехэлектродной ячейки: хлорсеребряный электрод сравнения с электролитическим ключом, вспомогательный платиновый электрод и место крепления рабочего электрода; и электроды без модификации и с наночастицами $\text{Ag} - \text{MnO}_2$.

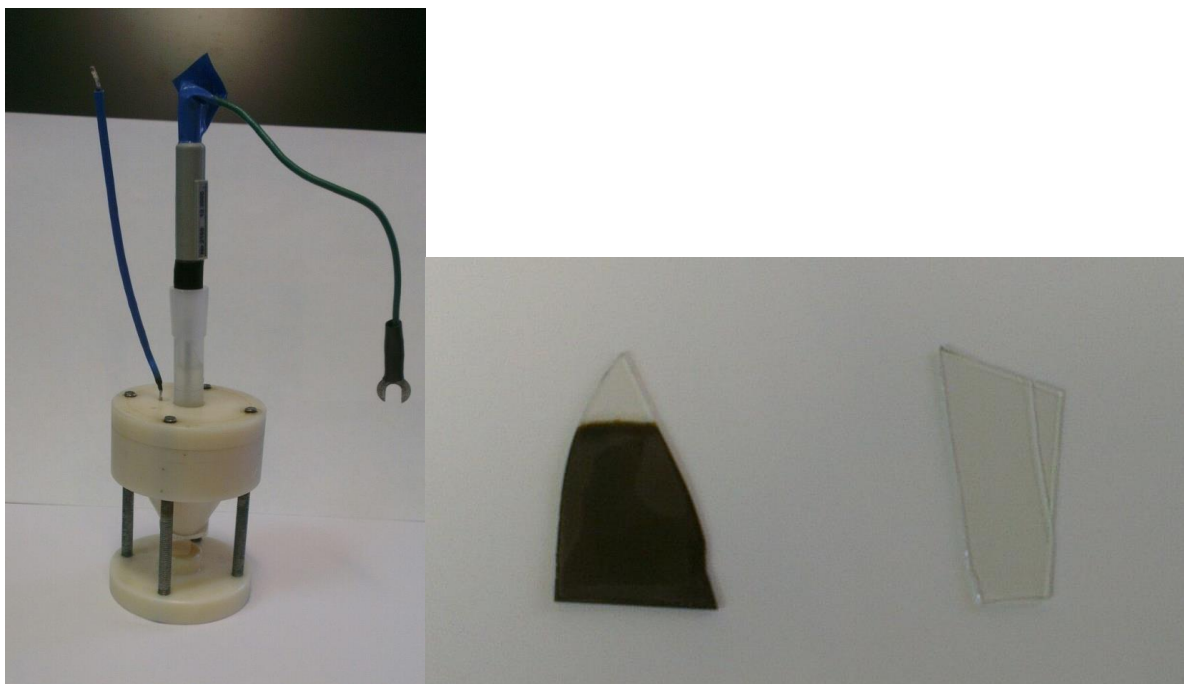


Рисунок 15. Фотографии электрохимической ячейки и электродов.

2.7. Методика модификации электродов

В качестве подложек при синтезе использовали тонкие пленки ИТО на поверхности стекла. Непосредственно перед синтезом, подложки в течение 5 мин промывались в ацетоне под воздействием ультразвука для удаления загрязнений, и затем выдерживались в водно-спиртовом (1/1) растворе NH_4OH (pH 7–8) в течение 1 часа для достижения смачиваемости поверхности водными растворами реагентов.

Синтез слоев нанокompозита $\text{Ag}^0\text{x-AgMnO}_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$ на поверхности ИТО был выполнен методом ионного наплаивания (ИН) по методике [45]. В данном синтезе в качестве реагентов использовали водные растворы $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (Вектон) и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ (Вектон) с концентрациями 0,01М. pH первого из этих растворов был равновесным, а второго был равен 9,0 и задавался прибавлением водного раствора аммиака. Синтез выполняли с использованием специальной автоматизированной установки АК-5М путем многократного и последовательного погружения подложки в растворы реагентов и дистиллированную воду. Число циклов ИН при синтезе составляло от 30 до 120.

После синтеза образцы выдерживались в деионизованной воде в течение 5-10 мин и проходили процесс сушки в атмосфере воздуха при температуре 250°C в течение 0,5 часа.

2.8. Обработка экспериментальных данных

Математическая обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программы «OriginPro 8».

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Модификация электродов наноструктурами Ag – MnO₂.

Наноконпозиты, состоящие из металлического серебра и серебра с диоксидом марганца, были получены, как описано выше, методом ионного наслаивания. Наноструктуры были нанесены на поверхность индий-олова оксида.

Для контроля наноструктурированной поверхности были получены микрофотографии при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM) для немодифицированного и модифицированных электродов (рисунок 16, 17). А также модифицированные электроды были охарактеризованы методом дифракции рентгеновских лучей (рисунок 18).

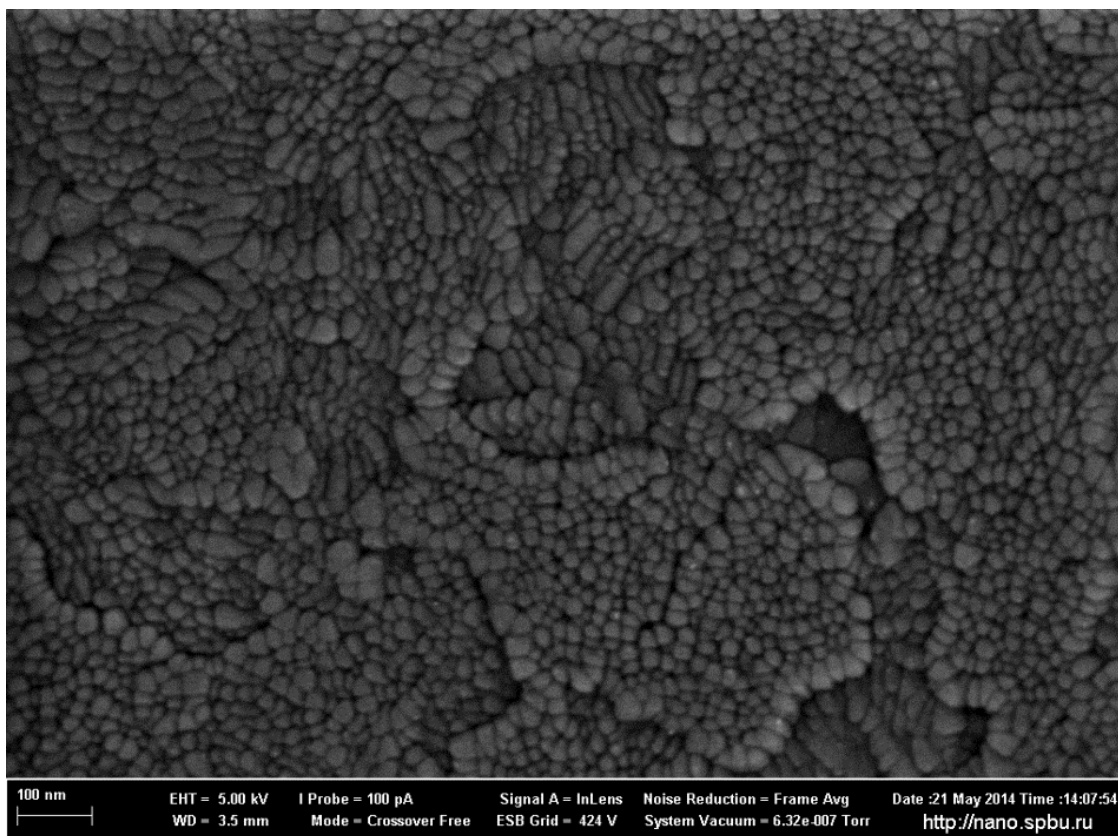


Рисунок 16. Изображение SEM поверхности индий-олово оксидного электрода.

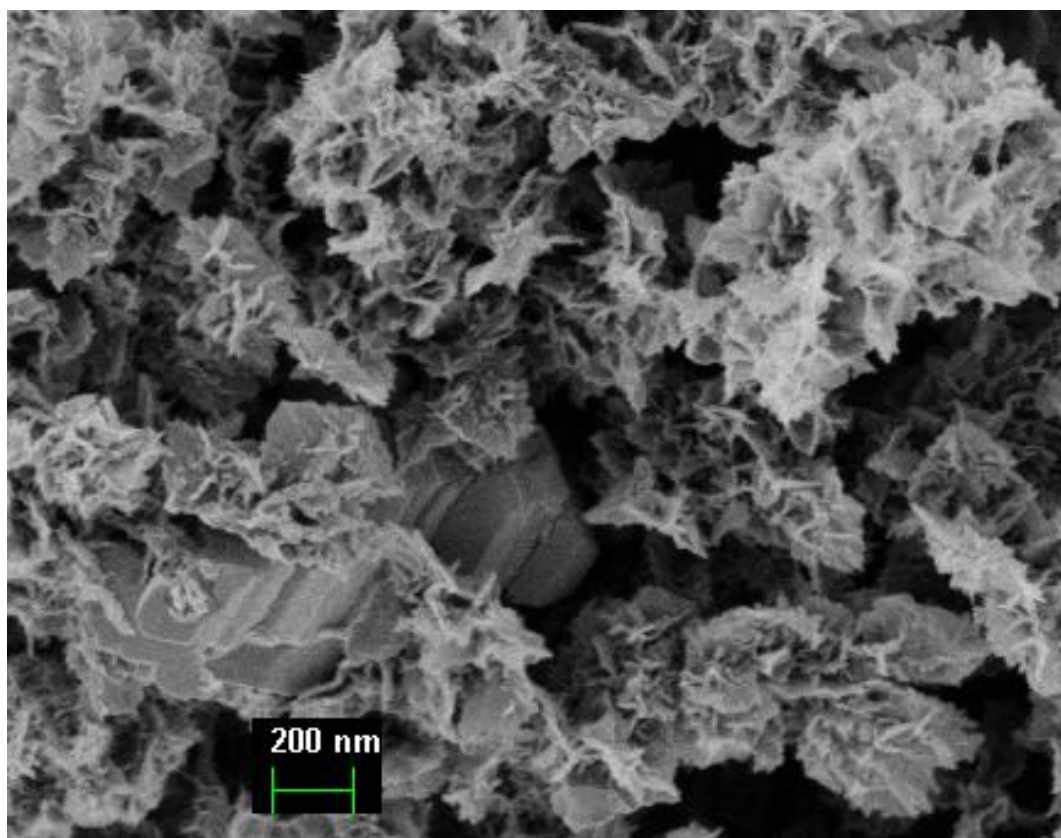


Рисунок 17. Изображение SEM ИТО-электрода, модифицированного слоем нанокompозита $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

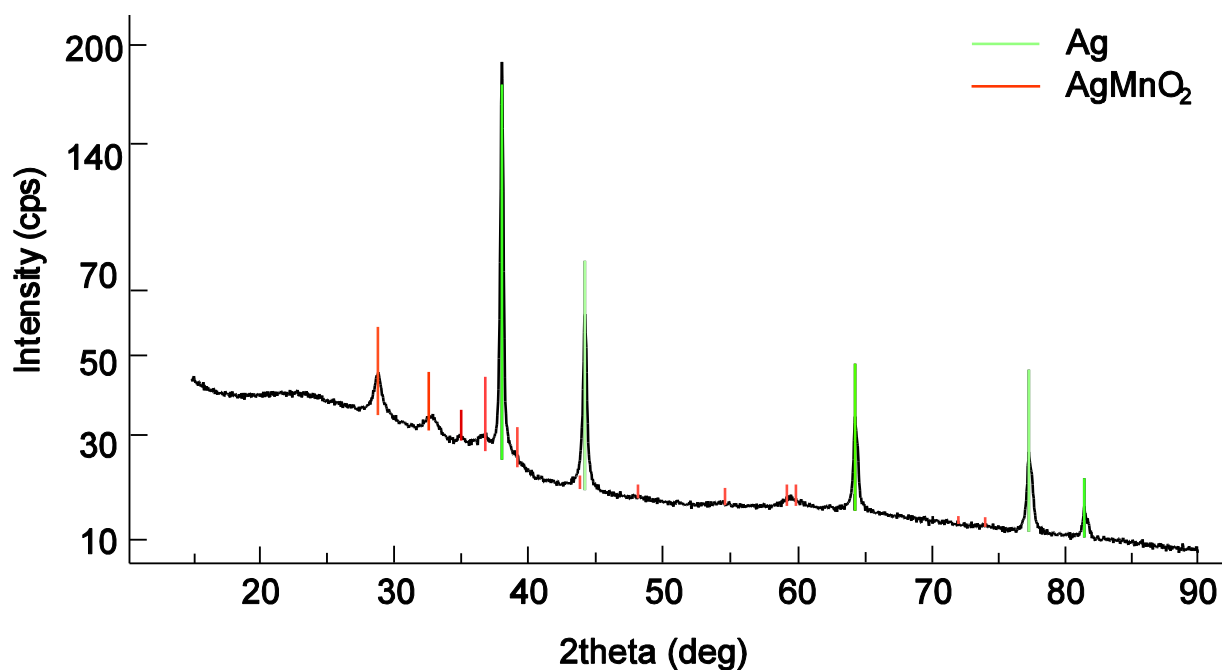


Рисунок 18. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного слоя нанокompозита $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Приведенные на рисунках 16–18 результаты подтверждают, слои состоят из нано- и микрочастиц серебра размером до 500 нм с кубической кристаллической

структурой и планарных наночастиц AgMnO_2 с толщиной примерно 10-20 нм и продольным размером до 200 нм с кристаллической структурой делафоссита.

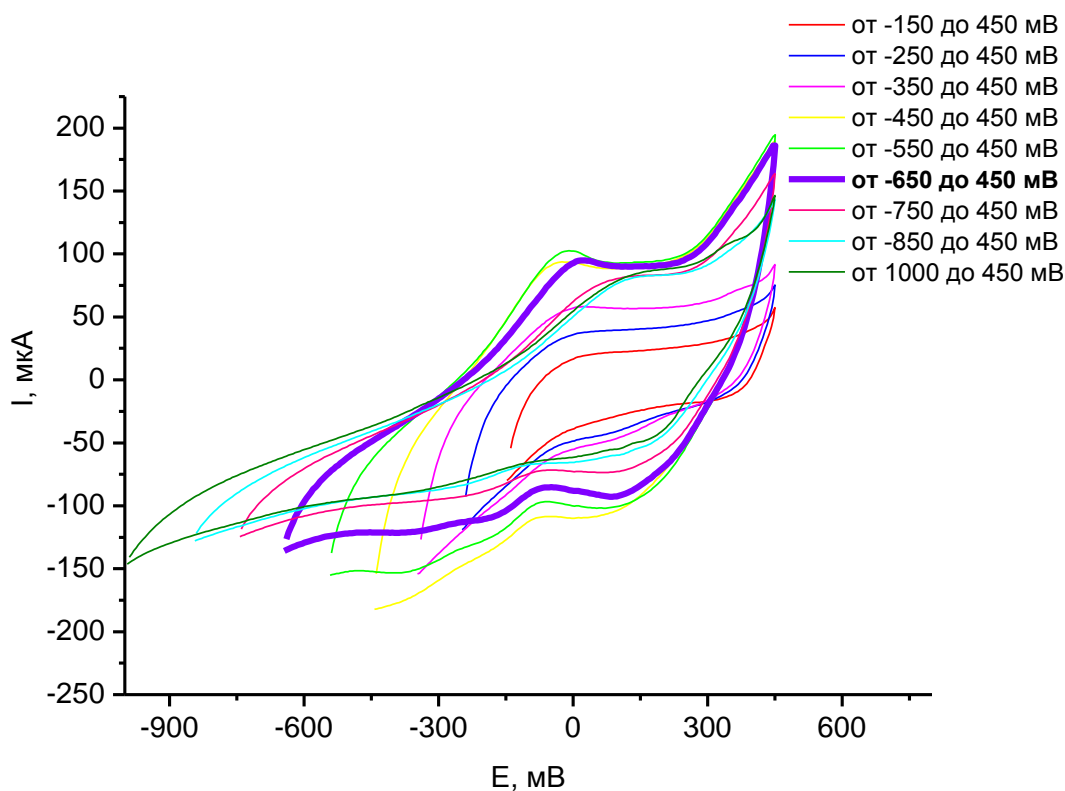
3.2. Выбор оптимальных условий измерений для исследования электродов, модифицированных наноструктурами $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Перед исследованием чувствительности электродов, модифицированных наночастицами $\text{Ag} - \text{AgMnO}_2$, для определения иода необходимо было найти оптимальные условия проведения измерений, приводящих к максимальному значению токов.

3.2.1. Выбор рабочей области потенциалов

Рабочая область потенциалов должна отвечать следующим условиям. Во-первых в результате наложения потенциала должен быть получен аналитический сигнал, связанный с ионизацией серебра. Во-вторых, в результате циклирования не должна изменяться структура модифицированного слоя. Для этого были проведены измерения циклической вольтамперограммы в растворе 0,1 М сульфата натрия (рисунок 19).

а)



б)

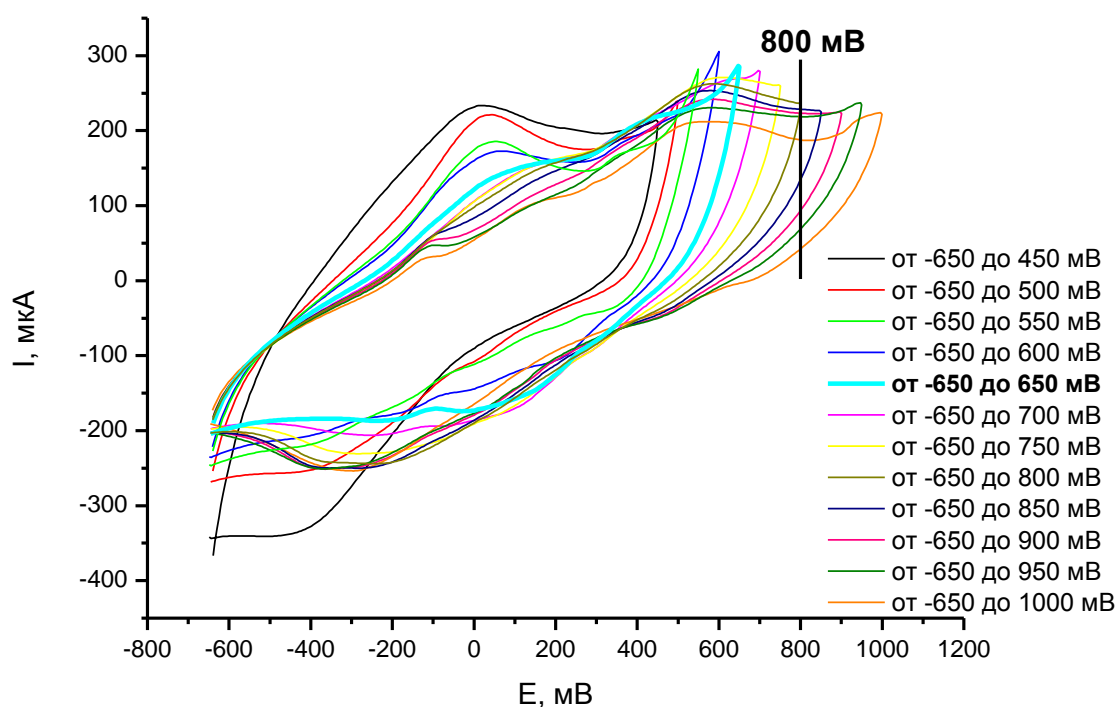
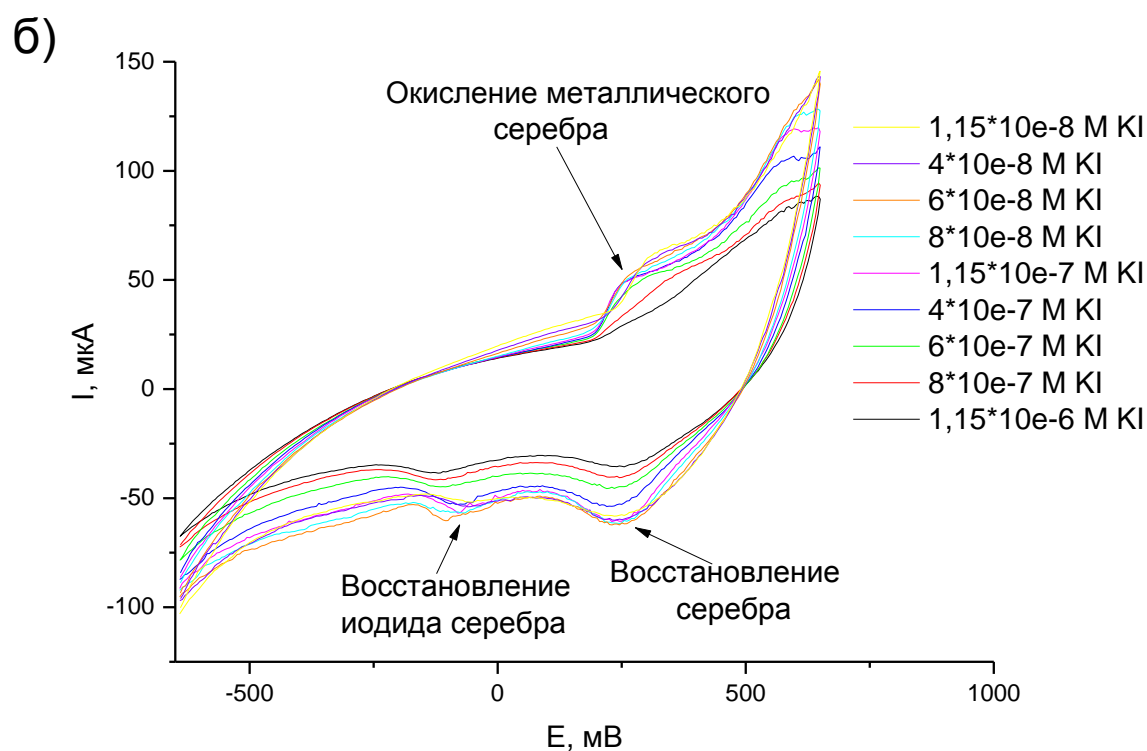
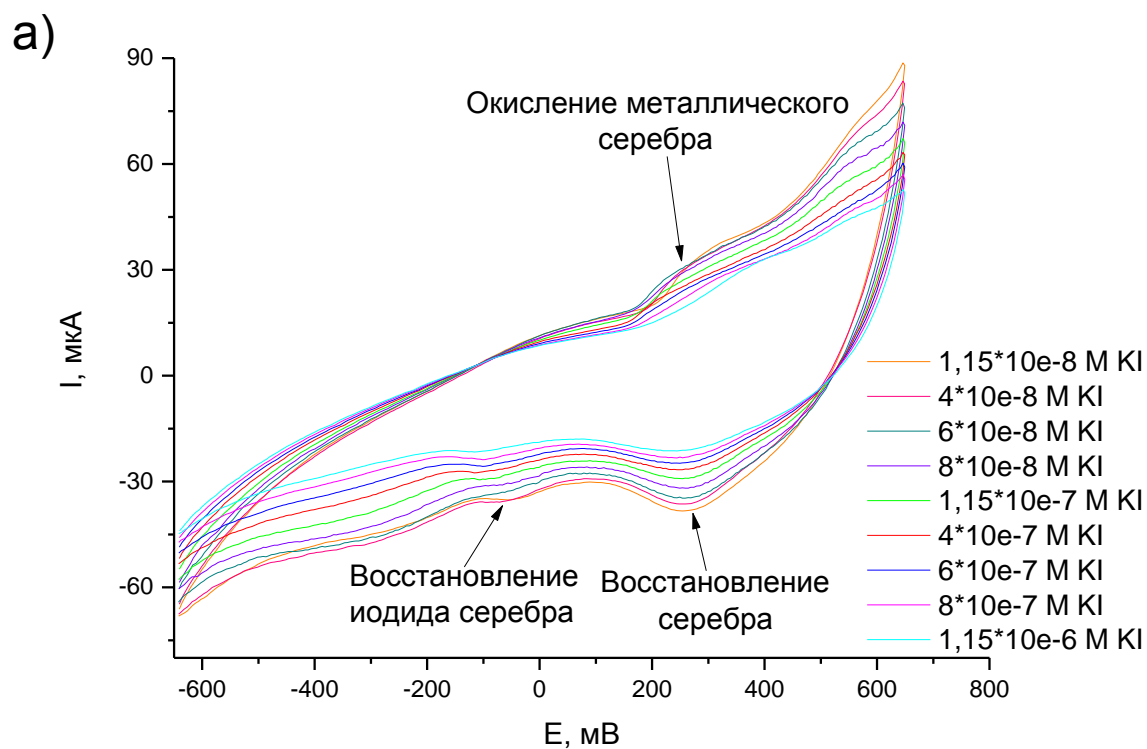


Рисунок 19. Циклические вольтамперограммы, снятые в растворе 0.1М сульфата натрия, для ИТО-электрода, модифицированного наноструктурами $\text{Ag}^0_{\text{x}}\text{-AgMnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$: а) выбор отрицательного значения потенциала, б) выбор положительного значения потенциала.

Как видно из графиков (19а, б), наиболее информативной из указанных разверток потенциалов будет область от -650 до 650 мВ, так как при 800 мВ происходит полное растворение серебра и разрушение поверхностного слоя.

3.2.2. Выбор оптимального количества циклов нанесения модификатора и потенциала детектирования для амперометрических измерений

Для выбора оптимального количества циклов нанокompозита $\text{Ag}^0_{\text{x}}\text{-AgMnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ на стекле индий-олово оксидной пленки, а также потенциала детектирования для амперометрических измерений, были сняты циклические вольтамперограммы для модифицированных электродов (рисунок 20) при последовательном увеличении концентрации иодид-ионов в 0,1М растворе сульфата натрия, методом добавок (для разного количества циклов синтеза LbL). Ячейку, а также растворы различных концентраций иодида калия, продували в течение 10 минут аргонном.



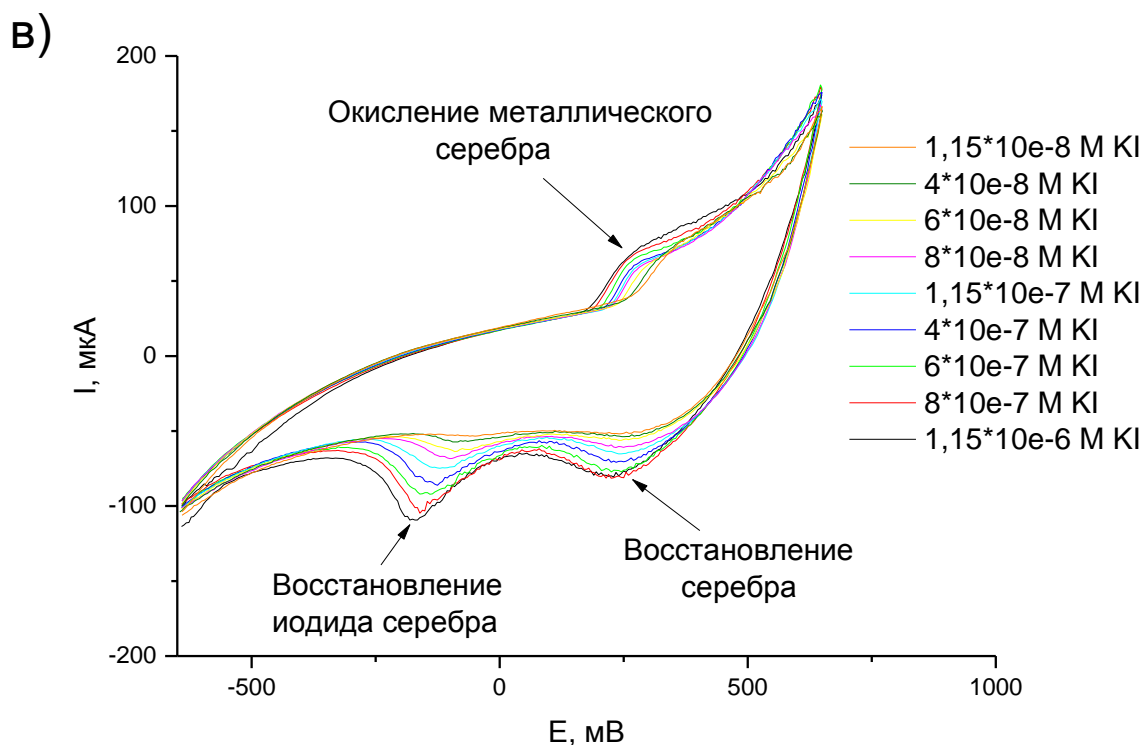
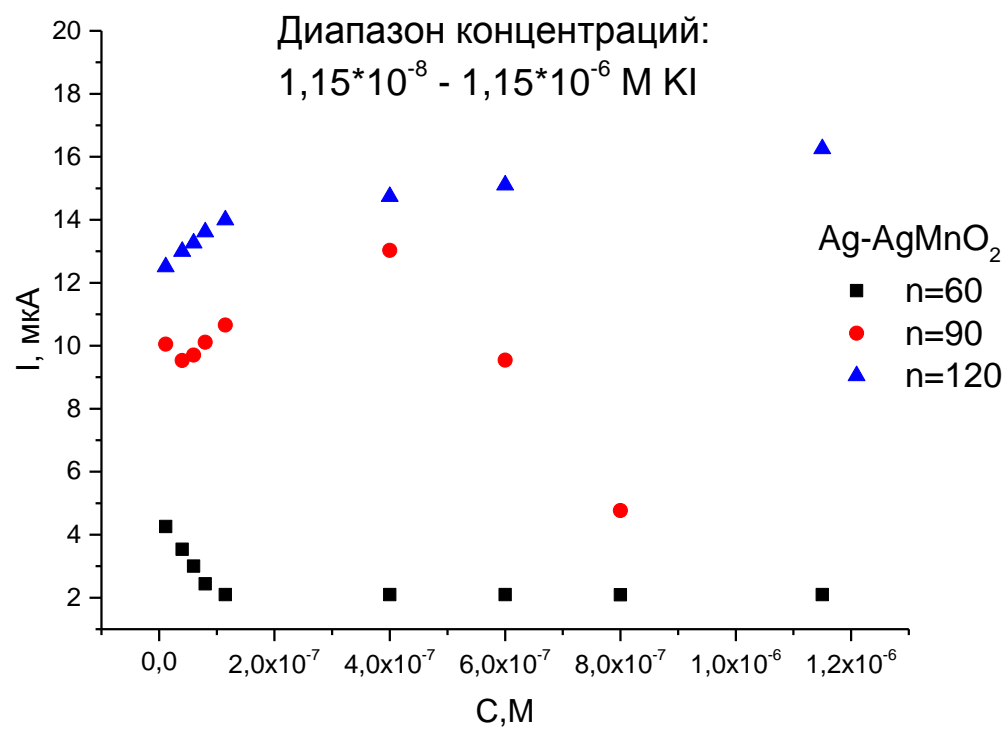


Рисунок 20. Циклические вольтамперограммы для модифицированного электрода наноструктурами $\text{Ag}^0\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, снятые после каждой добавки иодид-ионов для различного количества циклов а) 60, б) 90 и в) 120.

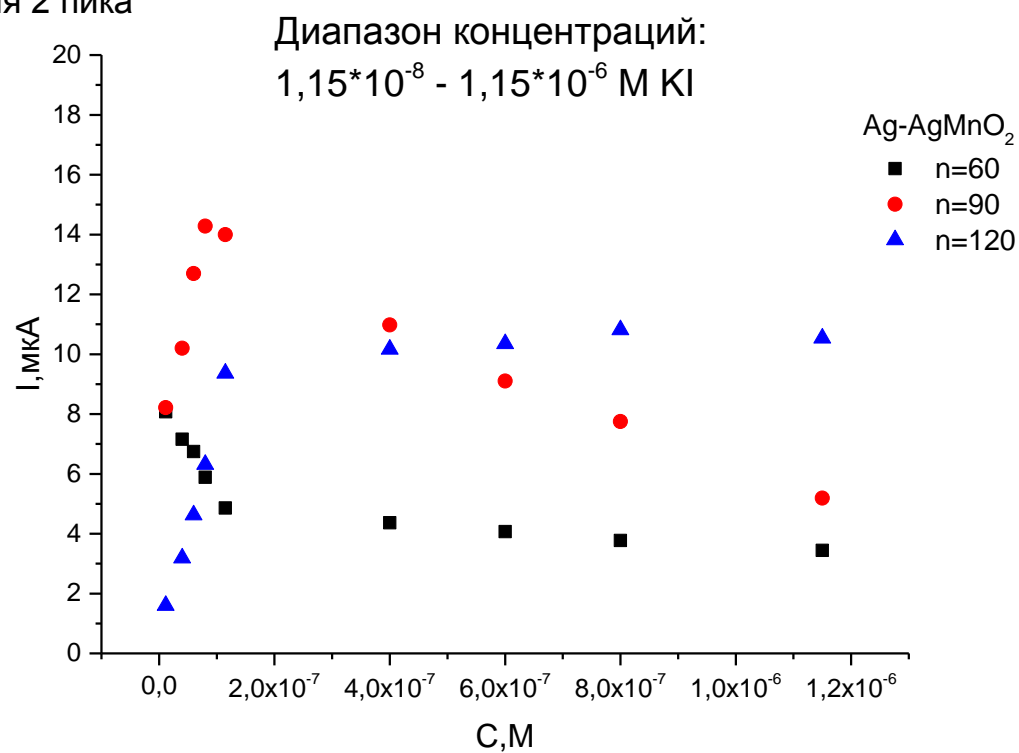
При рассмотрении данных циклических вольтамперограмм был сделан вывод о том, что оптимальной величиной потенциала для амперометрических измерений будет 250 мВ. Так как потенциал при амперометрических измерениях должен соответствовать области предельного диффузионного тока.

Были построены зависимости тока от концентрации иодид-ионов для электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO_2 (рисунок 21).

а) для 1 пика



б) для 2 пика



в) для 3 пика

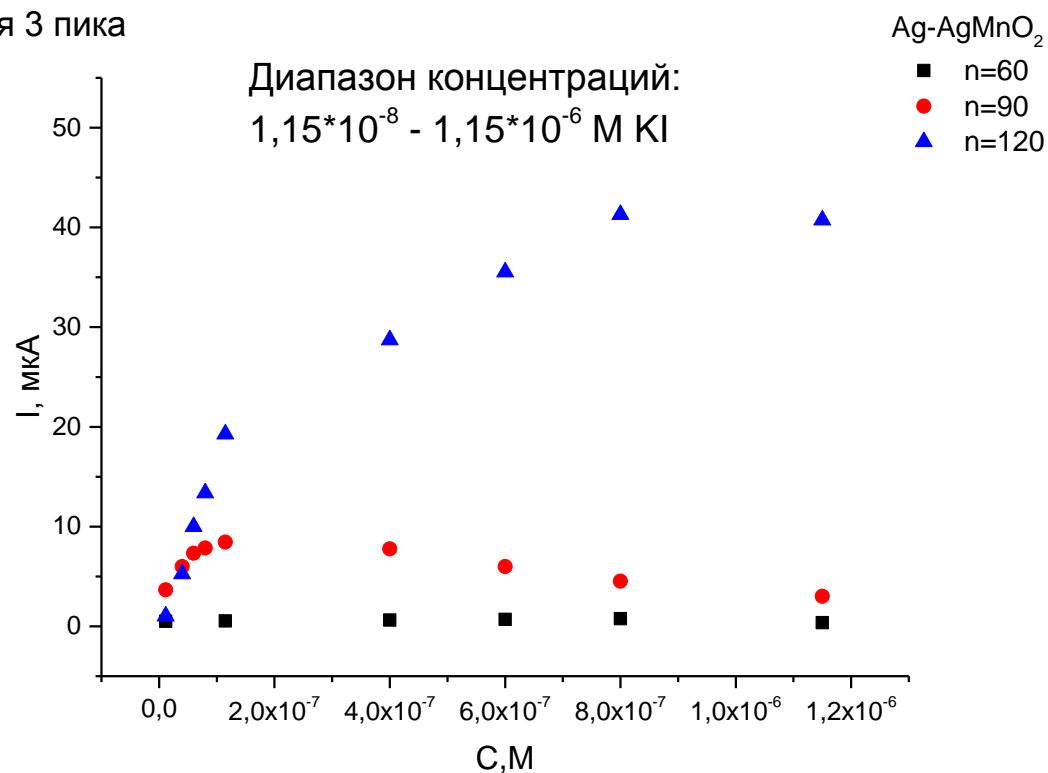
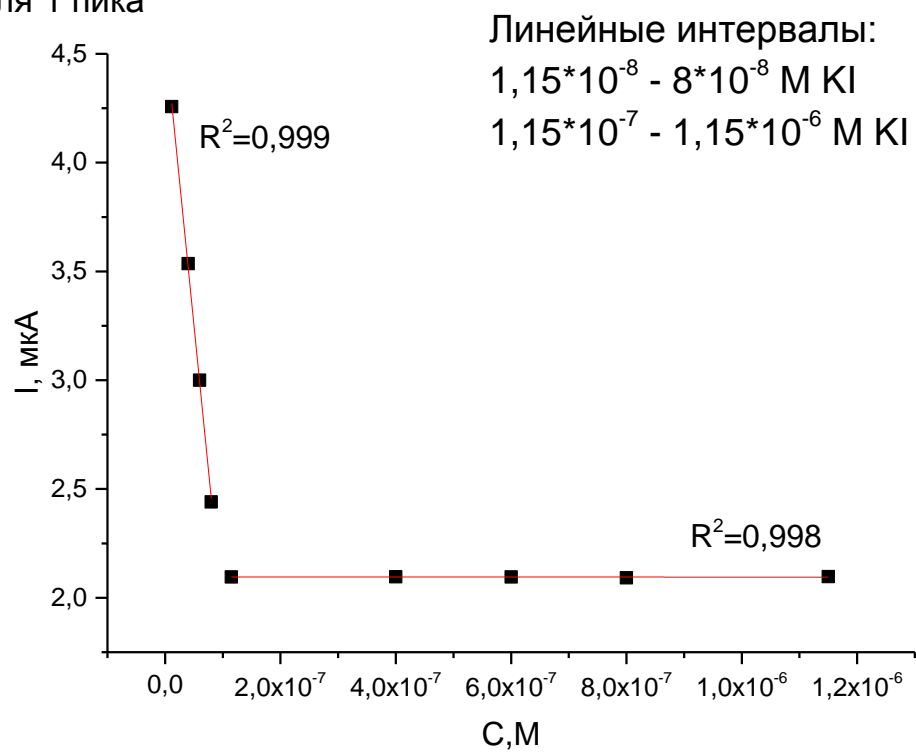


Рисунок 21. Зависимость тока от концентрации иодид-ионов для электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO₂ (количество циклов равно 60, 90 и 120) для: а) 1 пика, б) 2 и в) 3 пиков.

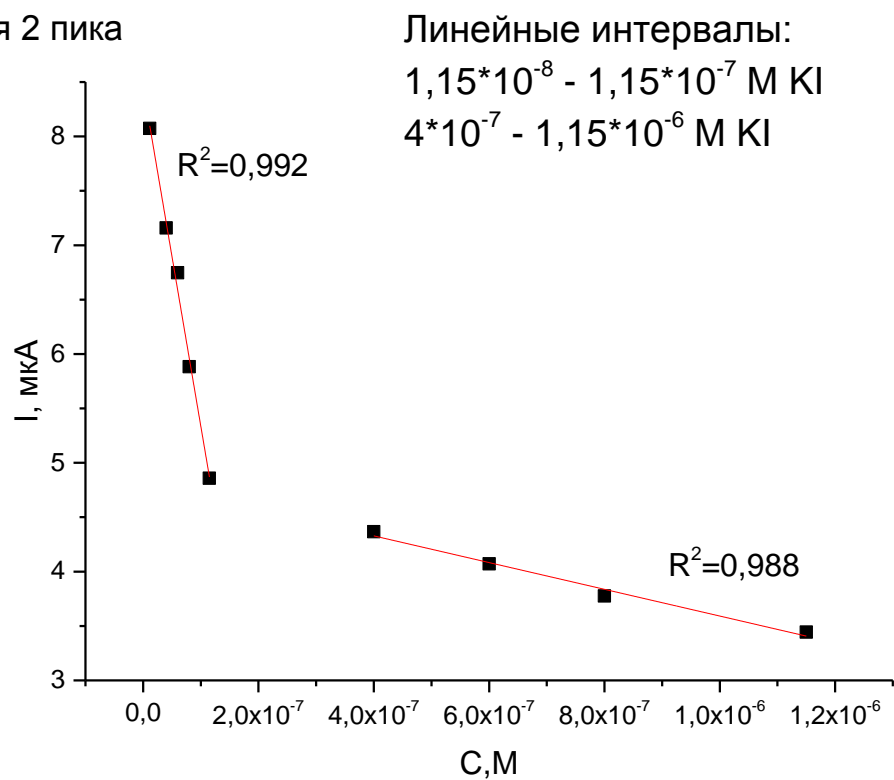
На основании данных зависимостей, был сделан вывод, что оптимальное количество слоев равно 90. Так как для $n=60$ отклик системы практически неизменен, а для 120 сигнал не изменяется или изменяется на достаточно небольшую величину. Дальнейшие измерения проводили для всех образцов.

Были определены линейные интервалы (подписаны на графиках) для всех зависимостей тока от концентрации для ИТО-электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO₂ (рисунок 22-24).

а) для 1 пика



б) для 2 пика



в) для 3 пика

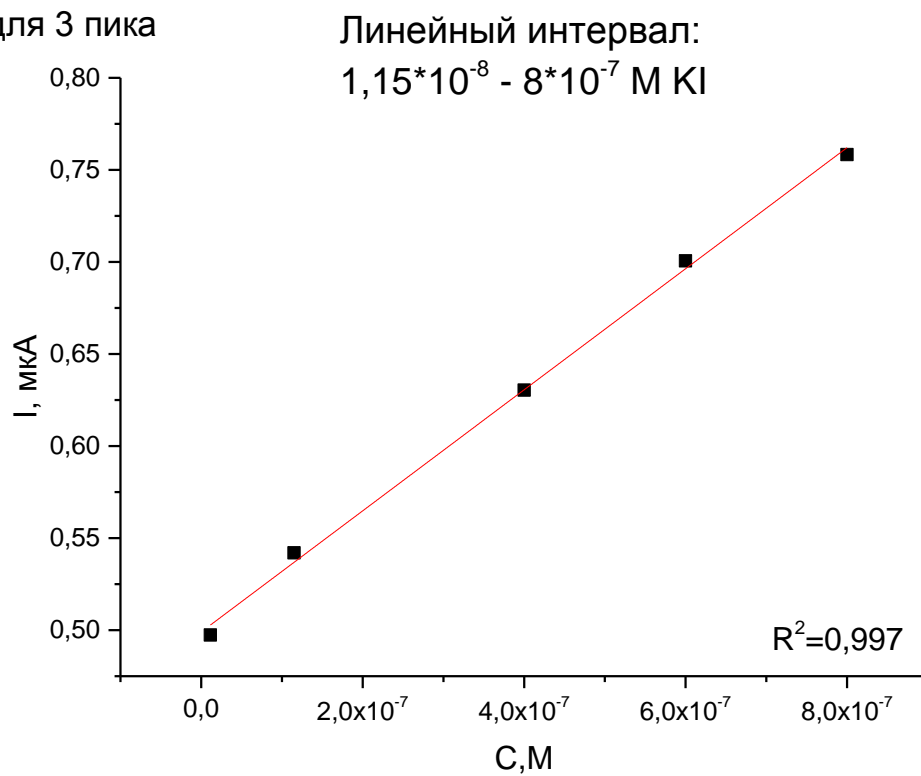
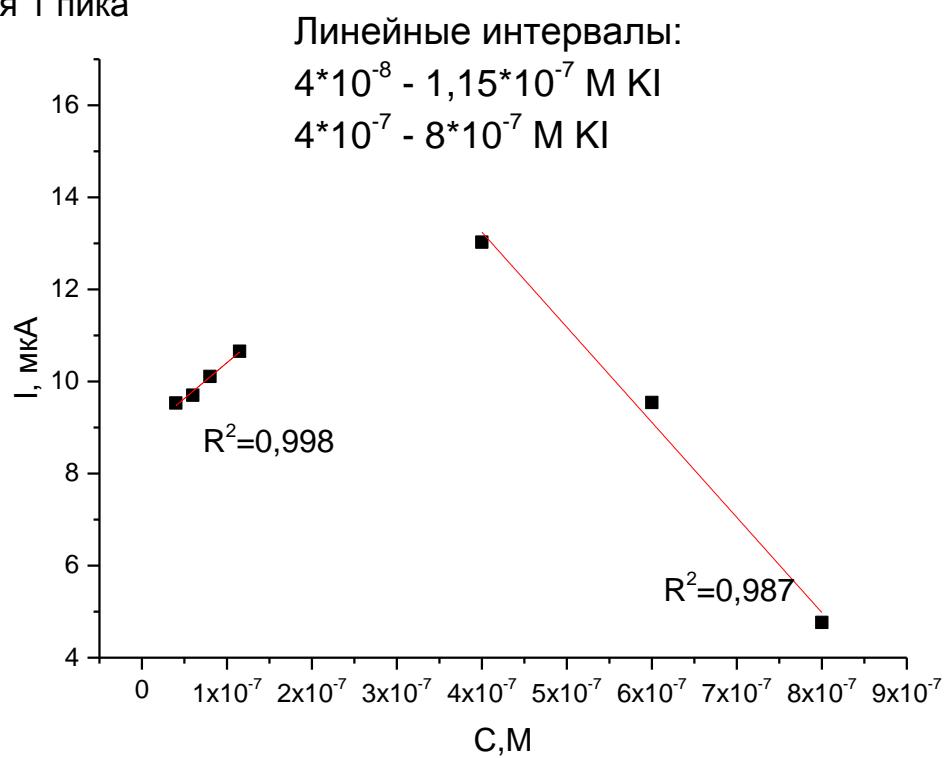
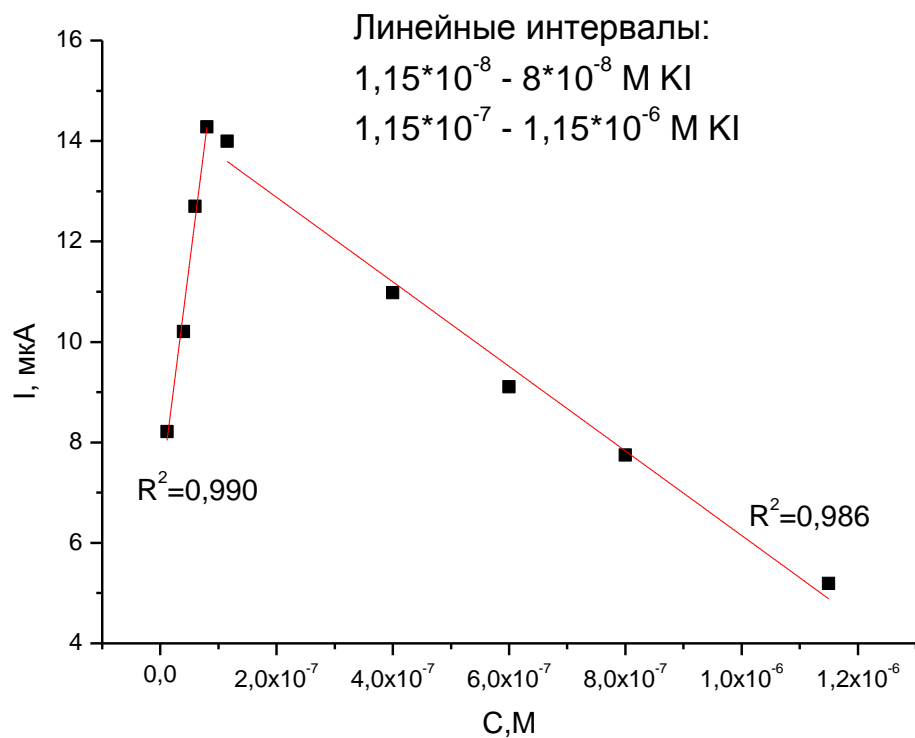


Рисунок 22. Градуировочные зависимости для электрода, модифицированного наноккомпозитом $\text{Ag}^0_{\text{x}}\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=60$) для: а) 1 пика, б) 2 и в) 3 пиков.

а) для 1 пика



б) для 2 пика



в) для 3 пика

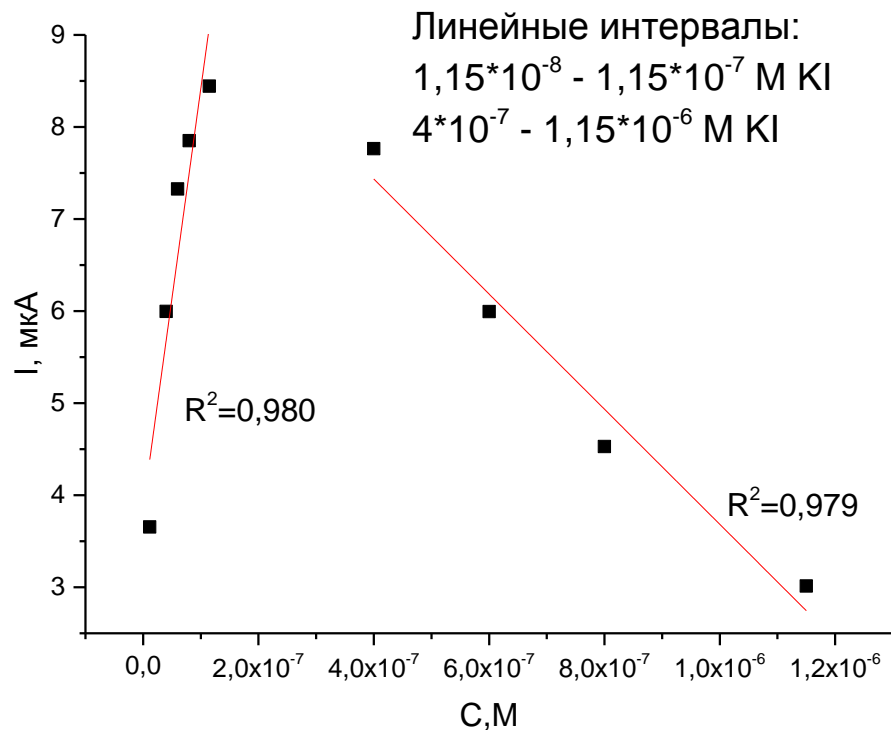
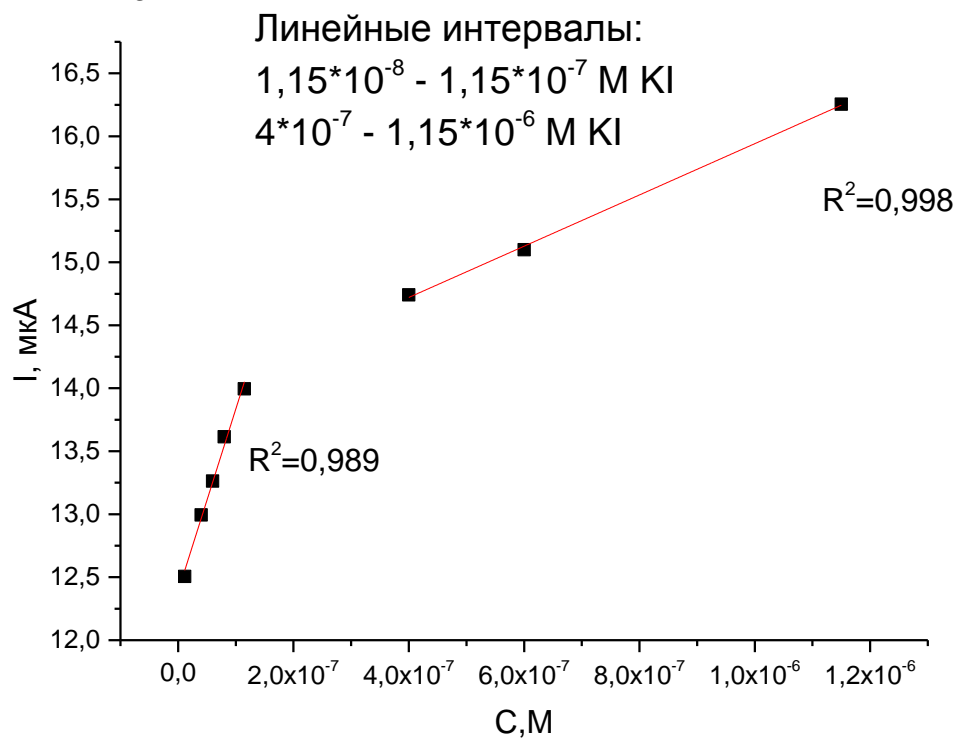
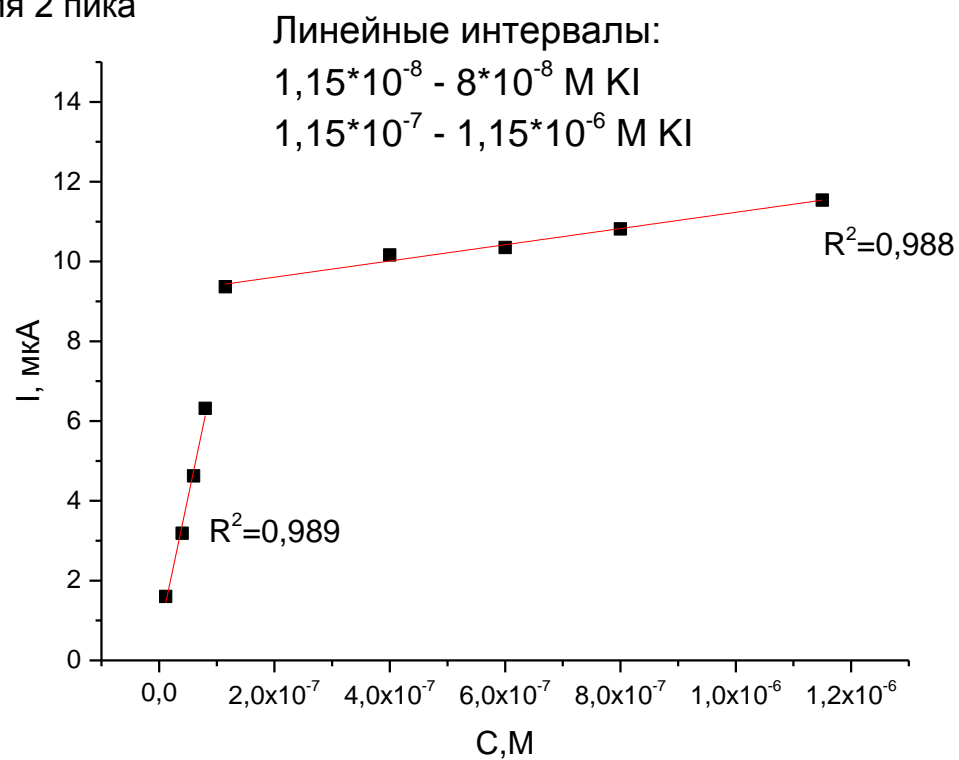


Рисунок 23. Градуировочные зависимости для электрода, модифицированного наноккомпозитом $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=90$) для: а) 1 пика, б) 2 и в) 3 пиков.

а) для 1 пика



б) для 2 пика



в) для 3 пика

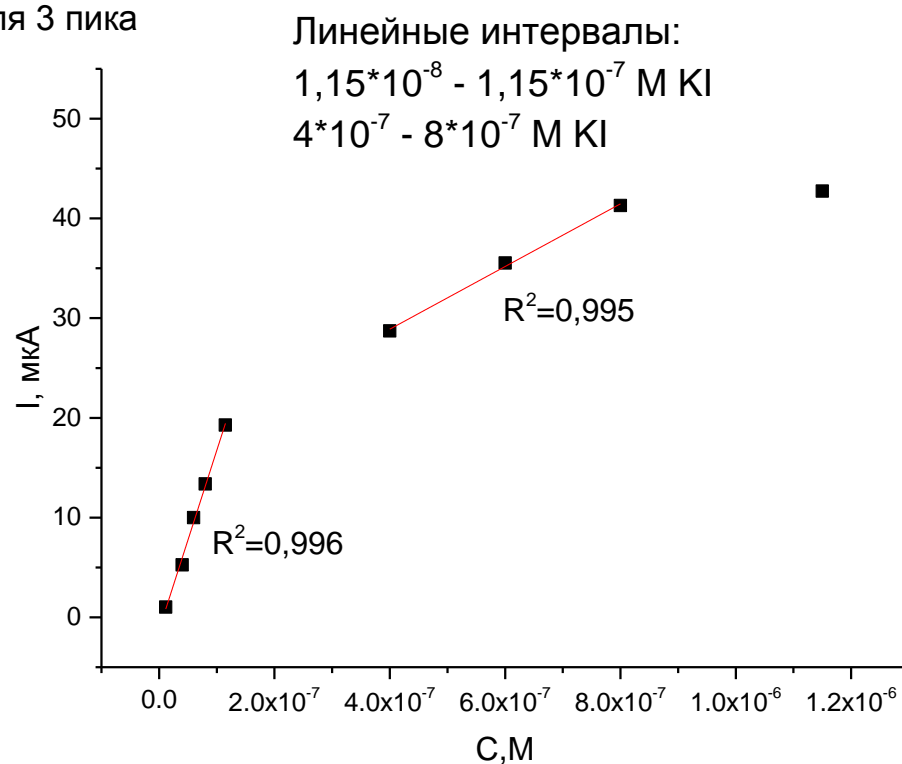


Рисунок 24. Градуировочные зависимости для электрода, модифицированного наноккомпозитом $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=120$) для: а) 1 пика, б) 2 и в) 3 пиков.

Из рисунков 22-24 следует, что линейный интервал градуировочной зависимости достаточно широкий для электродов, модифицированных наноструктурами серебра и серебра с оксидом марганца (IV) (таблица 1).

Таблица 1. Линейный диапазоны концентраций иодид-ионов для метода циклической вольтамперометрии.

Электрод	Процесс/ Пик	Линейные диапазоны, М KI
ITO-электрод, модифицированный наночастицами $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2$ (n=60)	1 ($\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$)	$[1,15 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-8}]$ $[1,15 \cdot 10^{-7} - 1,15 \cdot 10^{-6}]$
	2 ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$)	$[1,15 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-7}]$ $[4 \cdot 10^{-7} - 1,15 \cdot 10^{-6}]$
	3 ($\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{I}^-$)	$[1,15 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-7}]$
ITO-электрод, модифицированный наночастицами $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2$ (n=90)	1 ($\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$)	$[4 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-7}]$ $[4 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}]$
	2 ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$) ²	$[1,15 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-8}]$ $[1,15 \cdot 10^{-7} - 1,15 \cdot 10^{-6}]$
	3 ($\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{I}^-$)	$[1,15 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-7}]$ $[4 \cdot 10^{-7} - 1,15 \cdot 10^{-6}]$
ITO-электрод, модифицированный наночастицами $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2$ (n=120)	1 ($\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$)	$[1,15 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-7}]$ $[4 \cdot 10^{-7} - 1,15 \cdot 10^{-6}]$
	2 ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$)	$[1,15 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-8}]$ $[1,15 \cdot 10^{-7} - 1,15 \cdot 10^{-6}]$
	3 ($\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{I}^-$)	$[1,15 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-7}]$ $[4 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}]$

3.1. Кулонометрические определения количества серебра на поверхности модифицированных электродов

Для определения количества серебра, получающегося при послойном синтезе, при определении концентраций йодид-ионов использовали метод потенциостатической кулонометрии.

Потенциал детектирования для проведения кулонометрических измерений, определяли с помощью циклических вольтамперограмм, снятых в растворе 0,1M KNO_3 (рисунок 25).

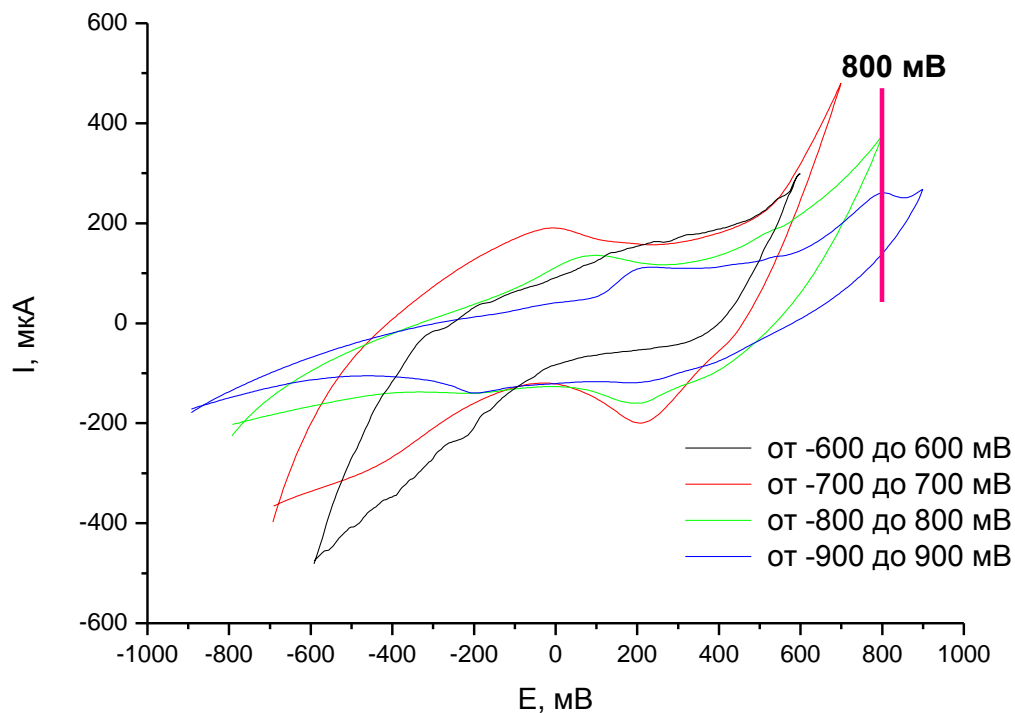
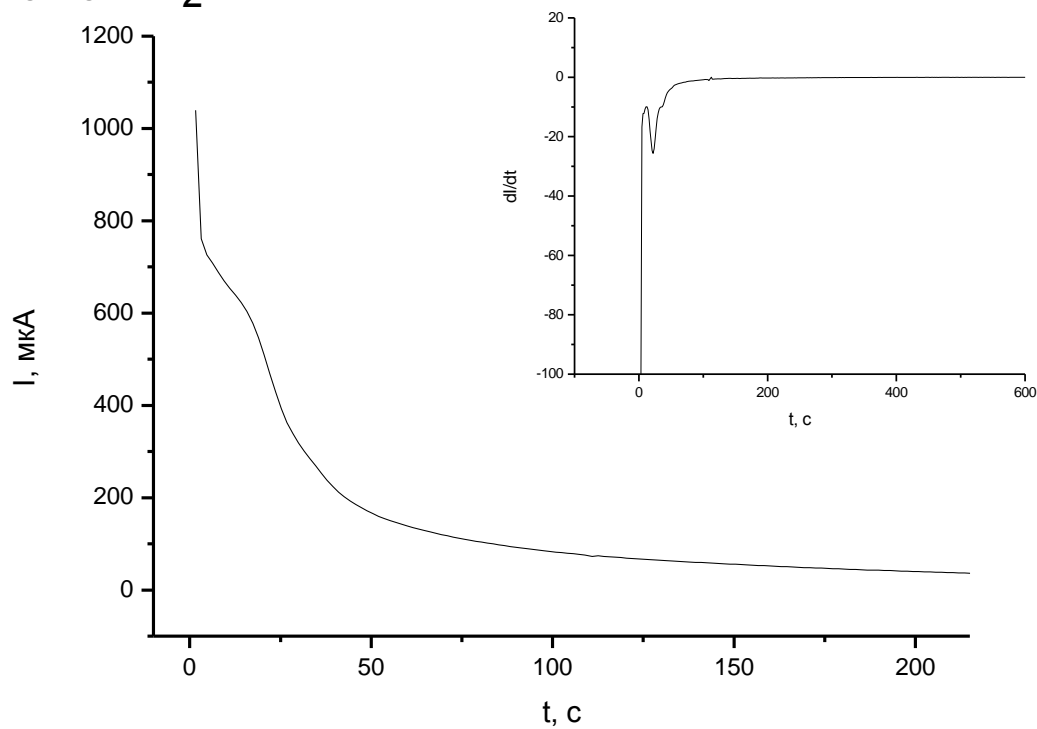


Рисунок 25. Циклические вольтамперограммы в растворе 0,1M KNO_3 .

Из данного рисунка видно, что серебро растворяется при 800 мВ, поэтому данный потенциал и был выбран для проведения потенциостатической кулонометрии.

а) Ag-AgMnO_2 $n=90$



б) Ag-AgMnO_2 $n=120$

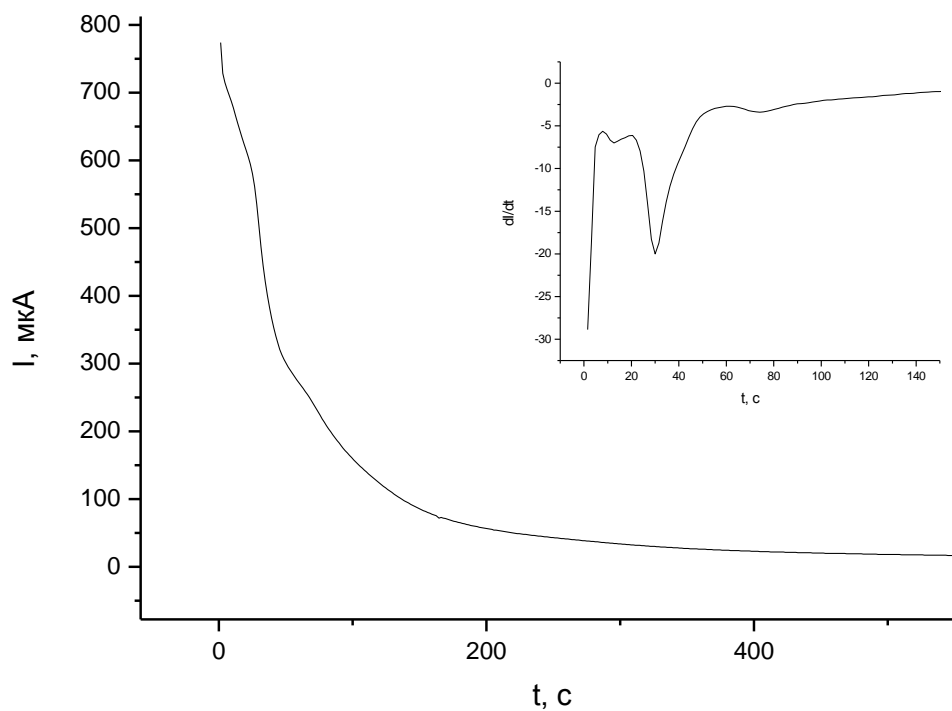


Рисунок 25. Кривые «ток-время» в процессе электролиза при контролируемом потенциале рабочего электрода для: а) 90 и б) 120 циклов Ag-AgMnO_2 NP.

Далее были рассчитаны массы выделившегося серебра (согласно закону Фарадея) (таблица 2):

$$m = \frac{Q \cdot Mr}{n \cdot F}$$

где m – масса выделившегося на электроде вещества; N – число молей вещества; M – молекулярная или атомная масса продукта электрохимической реакции; Q – количество электричества в кулонах; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея.

Таблица 2. Масса серебра выделившееся на электроде (площадь рабочей зоны электрода 12 мм²).

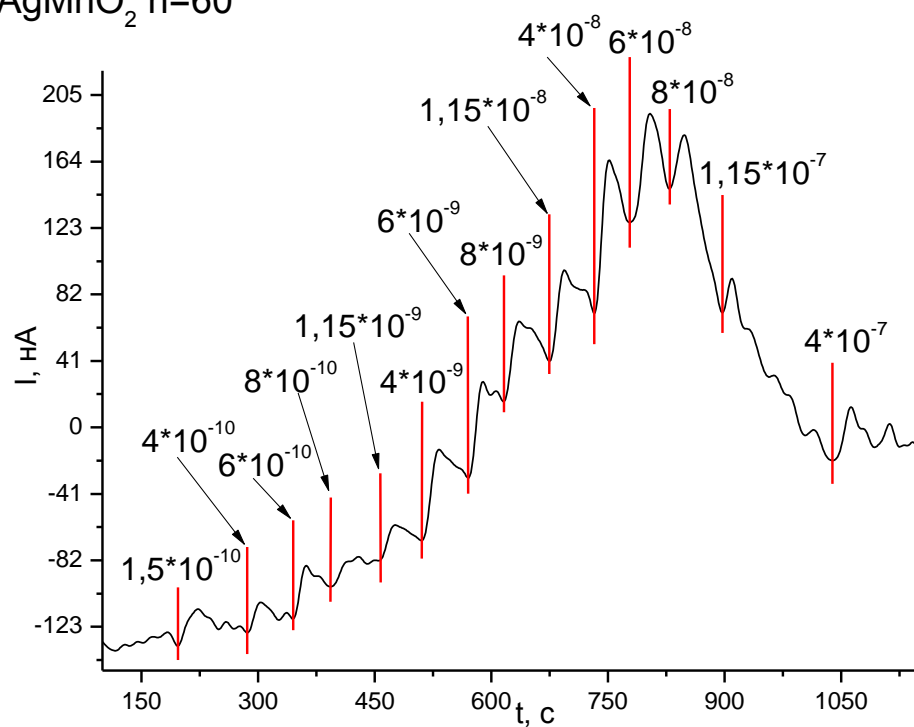
Наименование электрода	Содержание серебра, мкг/мм ²
ИТО-электрод, модифицированный наноструктурами Ag ⁰ _x -AgMnO ₂ ·nH ₂ O (n=90)	1,0
ИТО-электрод, модифицированный наноструктурами Ag ⁰ _x -AgMnO ₂ ·nH ₂ O (n=120)	1,3

3.4. Амперометрическое определение иодид-ионов с помощью электродов, модифицированных наноккомпозитом Ag-AgMnO₂

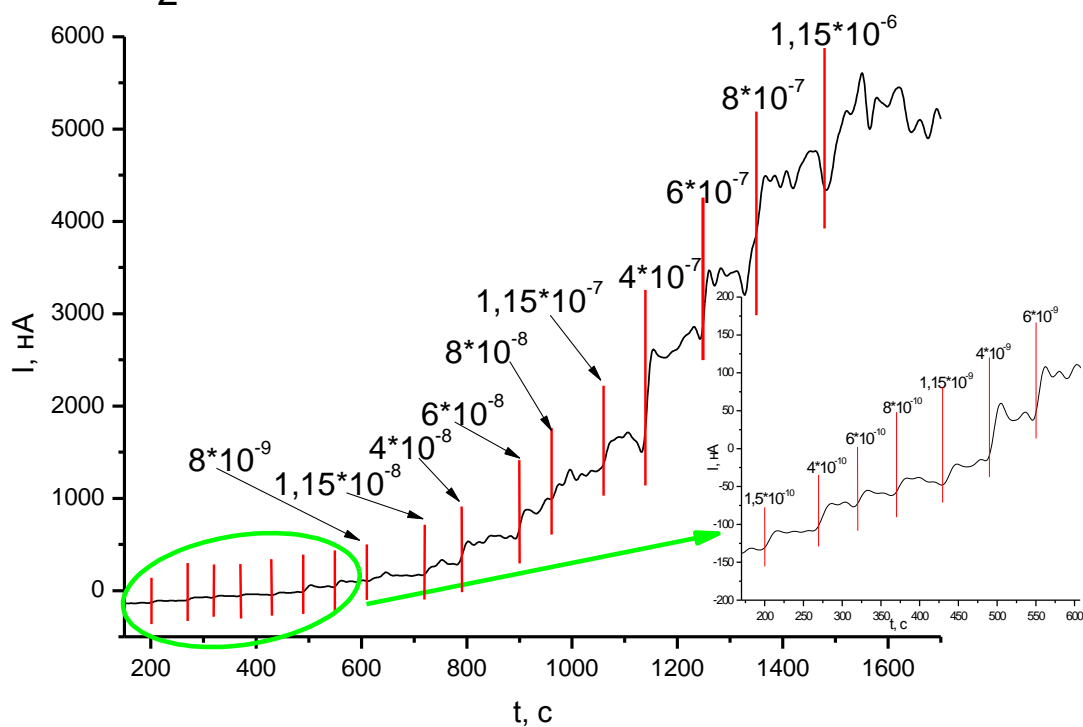
Для изучения характеристик полученного сенсора проводились измерения модельных растворов иодида калия методами прямой амперометрии и коммутационной амперометрии. Были сняты амперометрические кривые для электродов, модифицированных наноструктурами серебра и серебра с оксидом марганца (IV) при последовательном увеличении концентрации иодид-ионов в 0,1М растворе сульфата натрия, методом добавок.

3.4.1. Прямая амперометрия

а) Ag-AgMnO₂ n=60



б) Ag-AgMnO₂ n=90



в) Ag-AgMnO_2 $n=120$

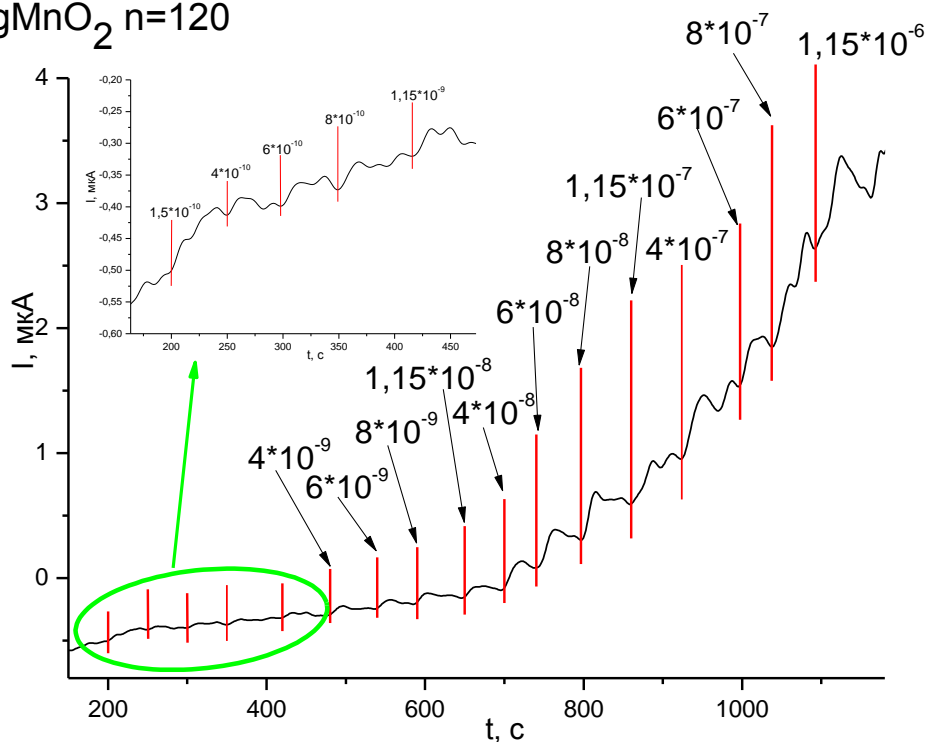
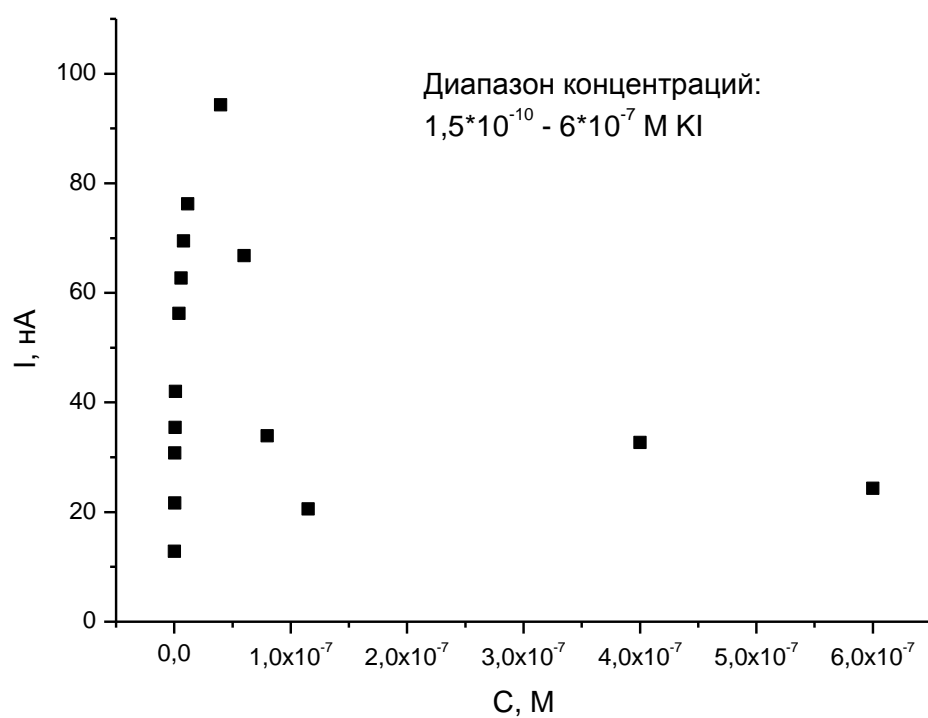


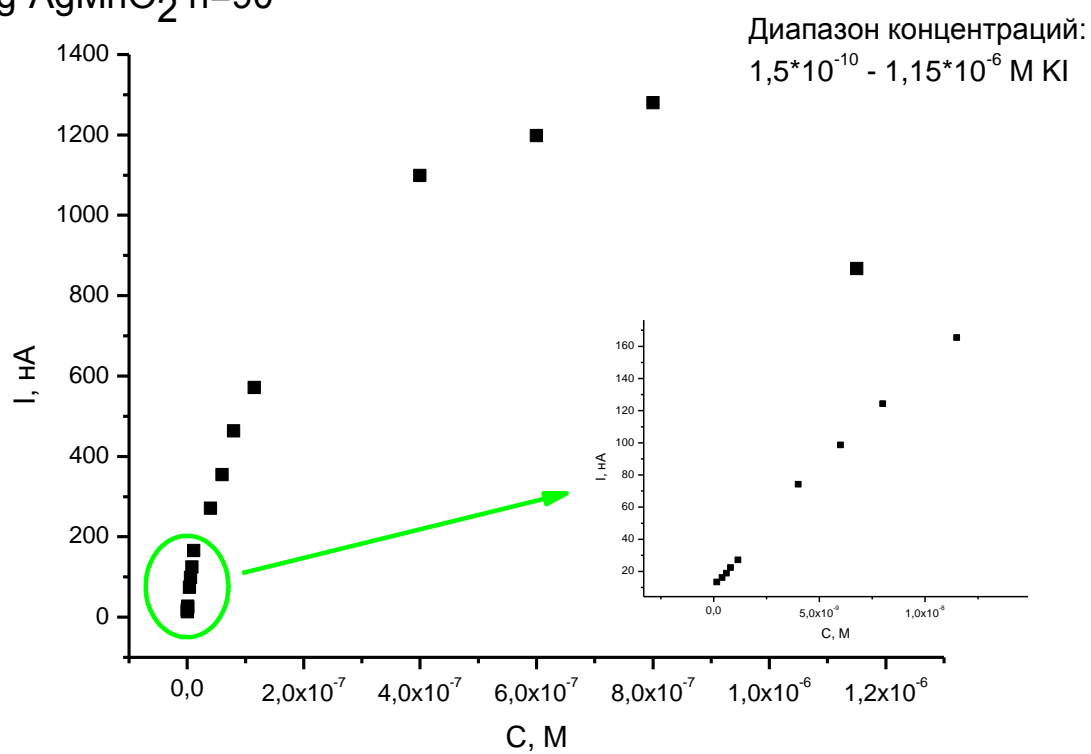
Рисунок 26. Амперометрические кривые для модифицированных электродов с различным количеством циклов наноструктур $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: а) 60, б) 90 и в) 120 циклов, с добавками иодид-ионов различной концентрации.

Затем, были построены зависимости тока от концентрации иодид-ионов для электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO_2 (рисунок 27).

а) Ag-AgMnO₂ n=60



б) Ag-AgMnO₂ n=90



в) Ag-AgMnO₂ n=120

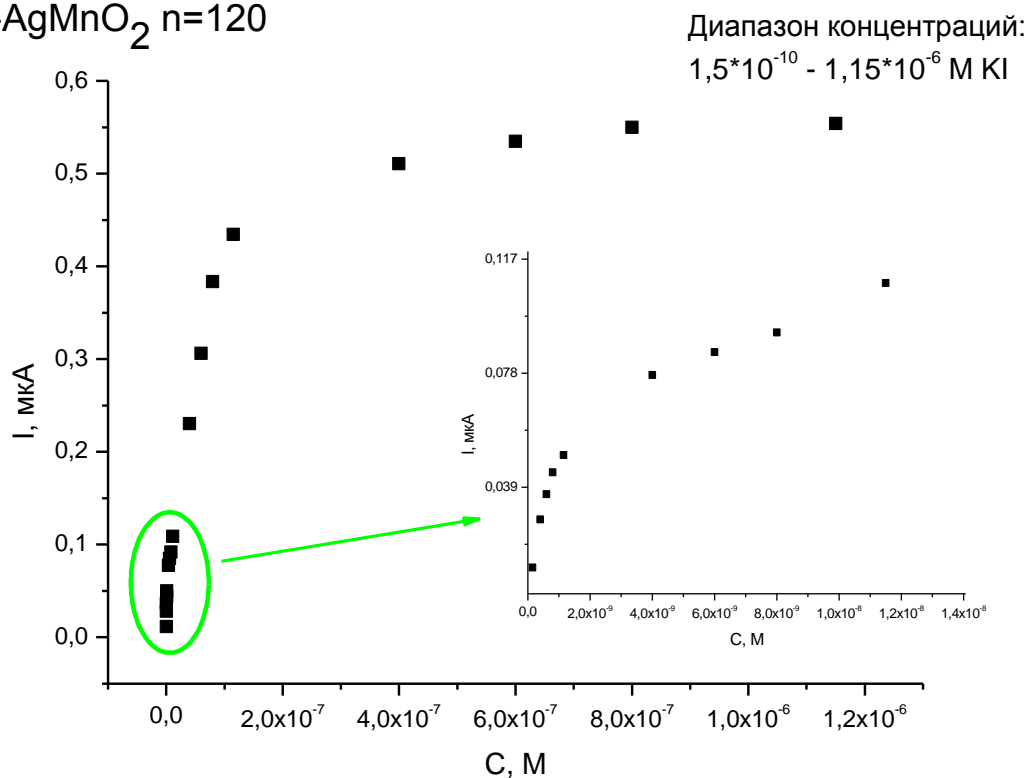
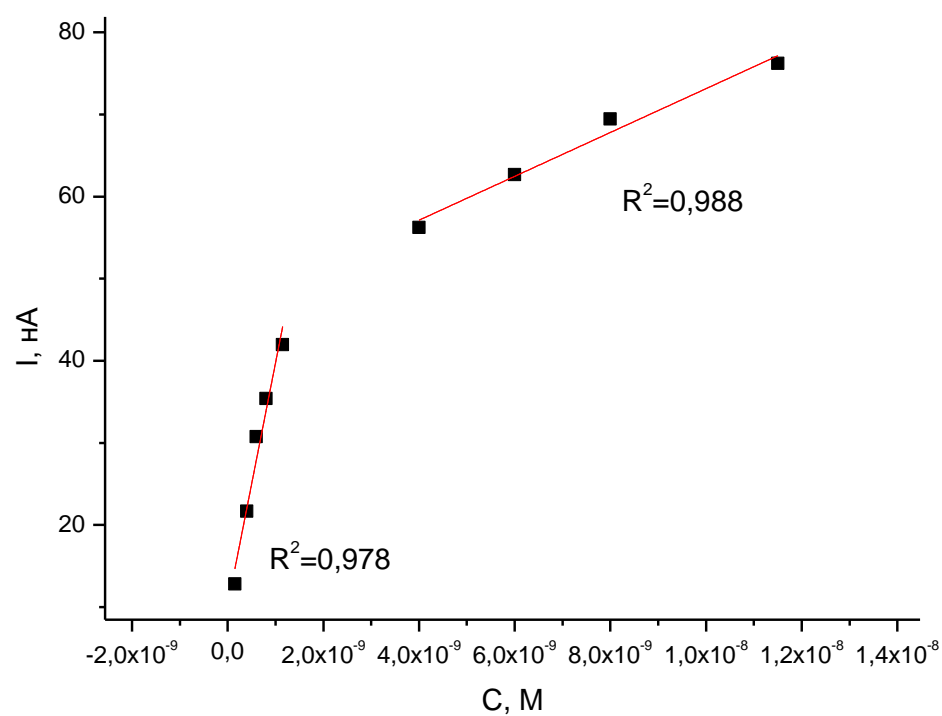


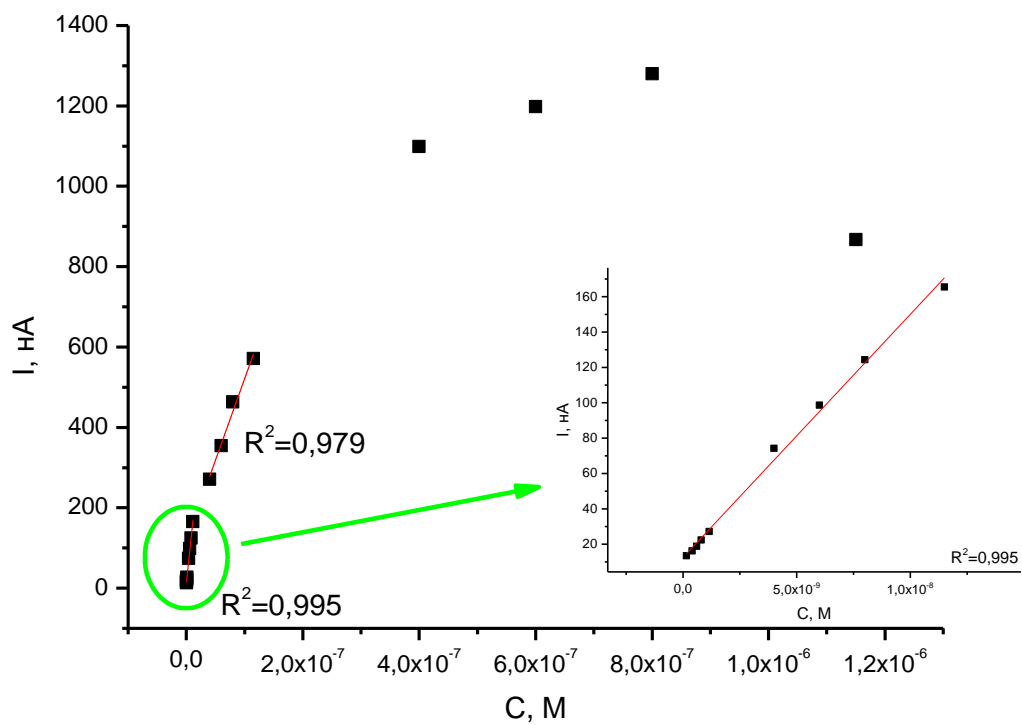
Рисунок 27. Зависимость тока от концентрации иодид-ионов для электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO₂ для разного количества циклов синтеза LbL: а) 60, б) 90 и в) 120 циклов.

Были определены линейные интервалы (подписаны на графиках) для всех зависимостей тока от концентрации для ИТО-электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO₂ (рисунок 28).

a) Ag-AgMnO₂ n=60



б) Ag-AgMnO₂ n=90



в) Ag-AgMnO_2 $n=120$

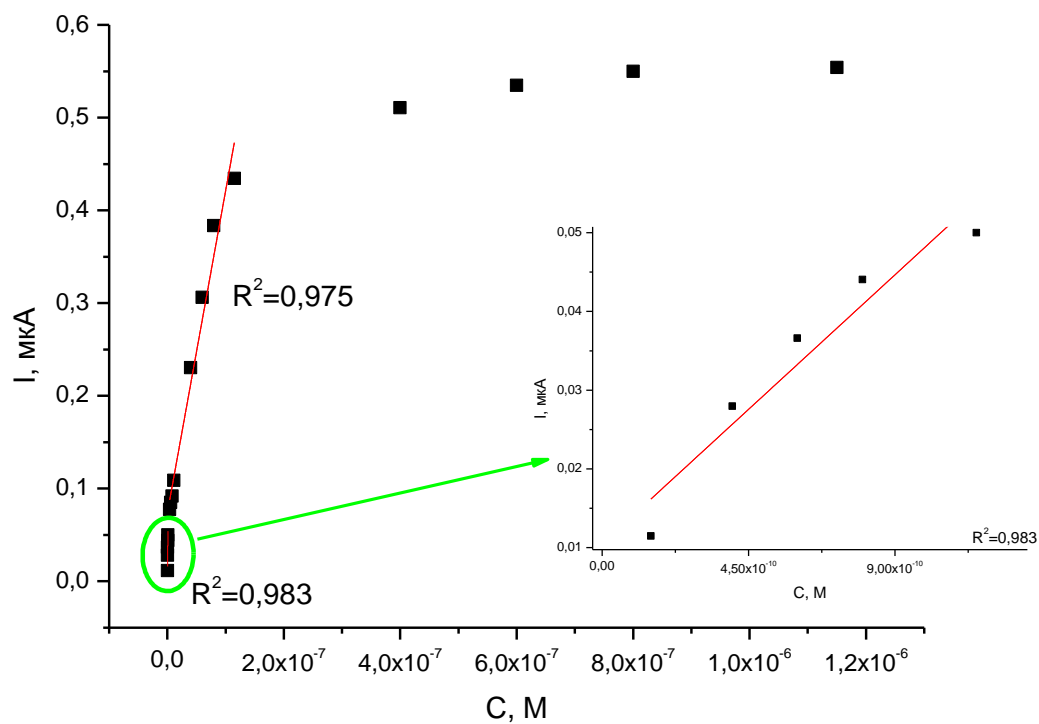
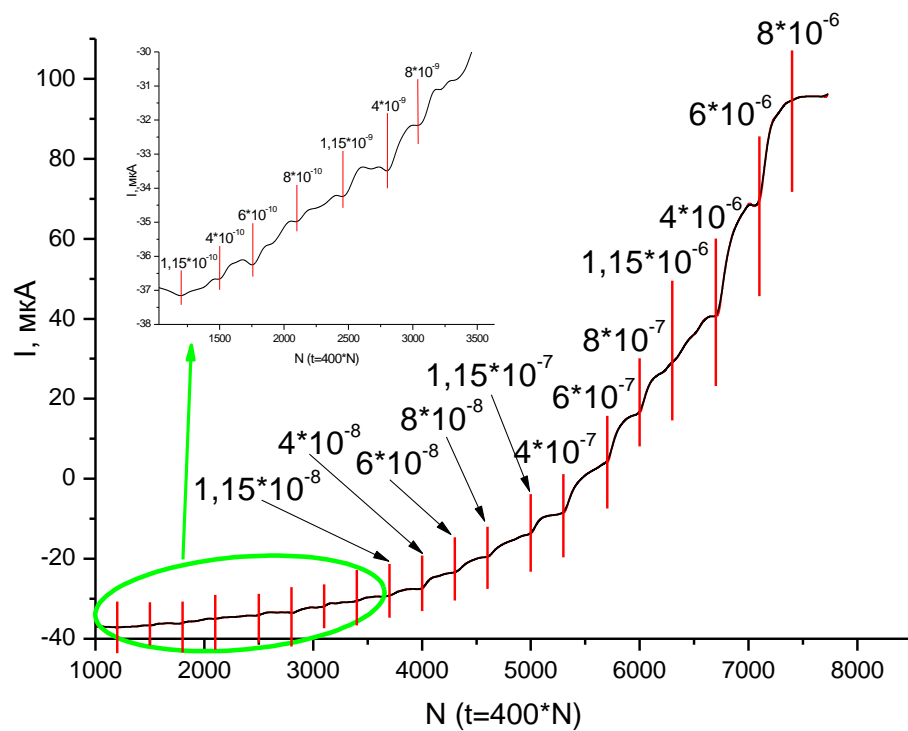


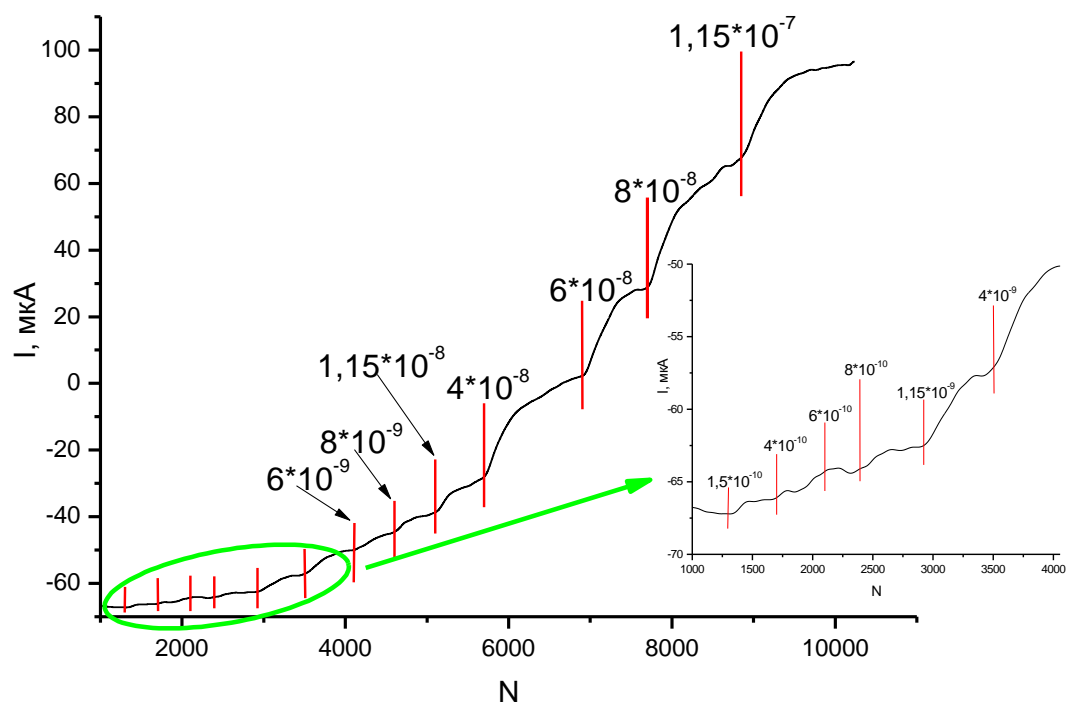
Рисунок 28. Градуировочные зависимости для электродов, модифицированных наноккомпозитом $\text{Ag}^0\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с разным количеством циклов: а) 60, б) 90 и в) 120.

3.4.2. Коммутационная амперометрия

а) Ag-AgMnO₂ n=60



б) Ag-AgMnO₂ n=90



в) Ag-AgMnO_2 $n=120$

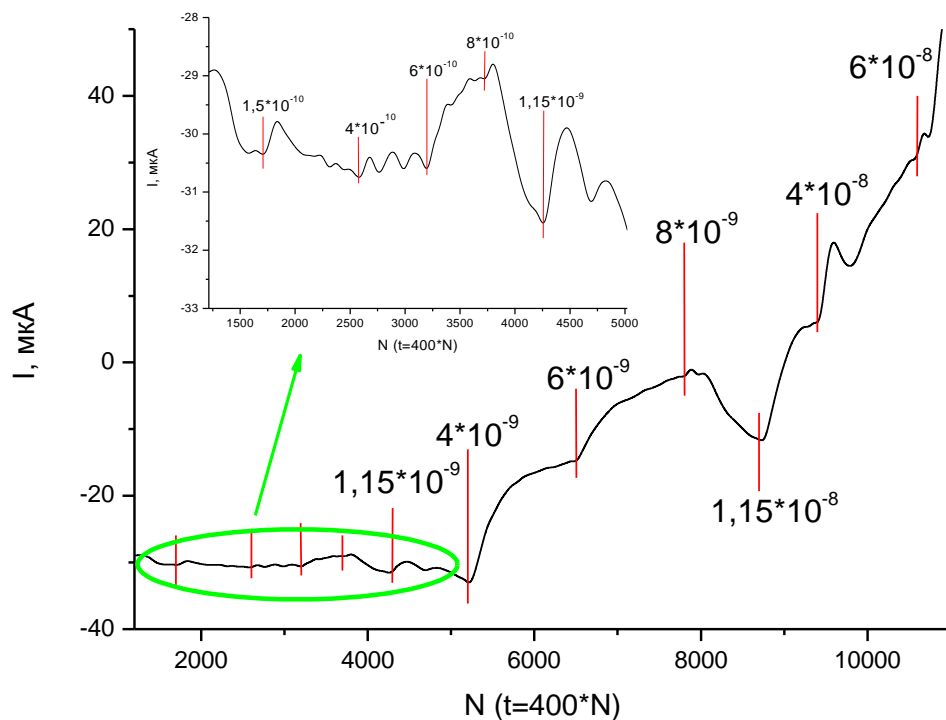
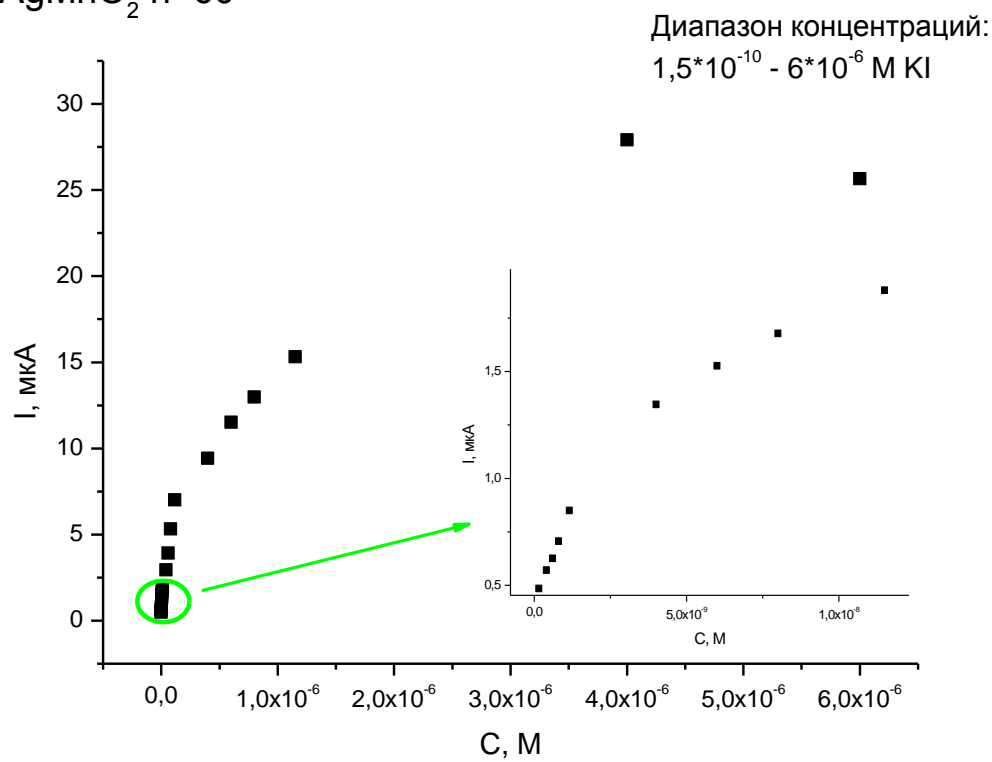


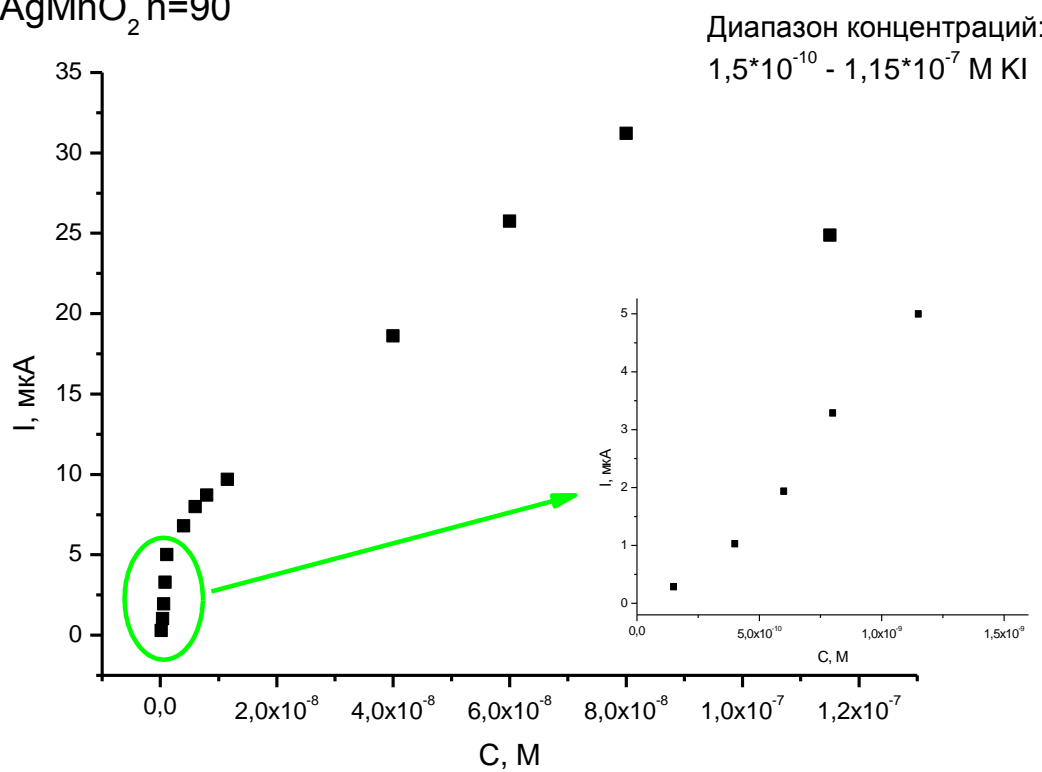
Рисунок 29. Амперометрические кривые для модифицированных электродов с различным количеством циклов наноструктур $\text{Ag}^0_x\text{-AgMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: а) 60, б) 90 и в) 120 циклов, с добавками иодид-ионов различной концентрации.

Затем, были построены зависимости тока от концентрации иодид-ионов для электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO_2 (рисунок 30).

а) Ag-AgMnO₂ n=60



б) Ag-AgMnO₂ n=90



в) Ag-AgMnO₂ n=120

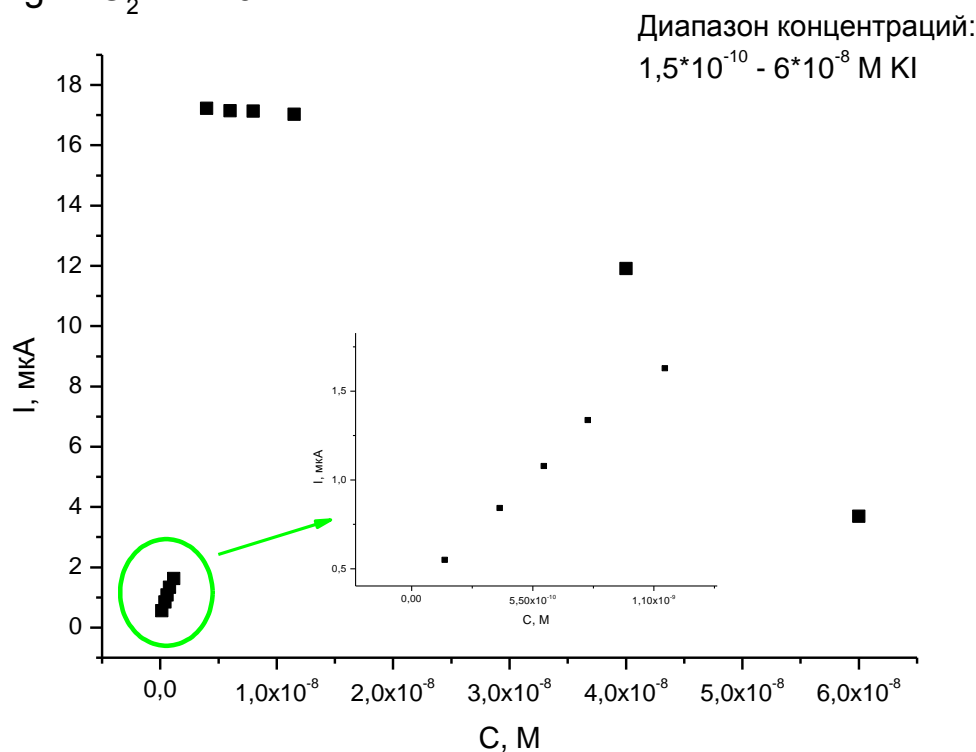
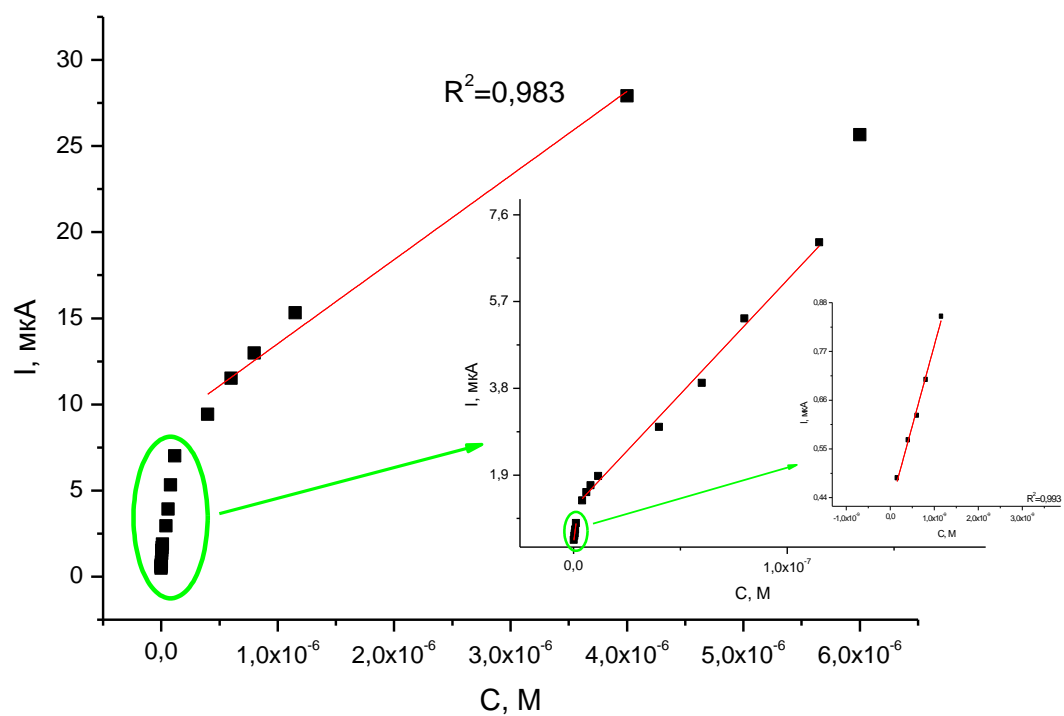


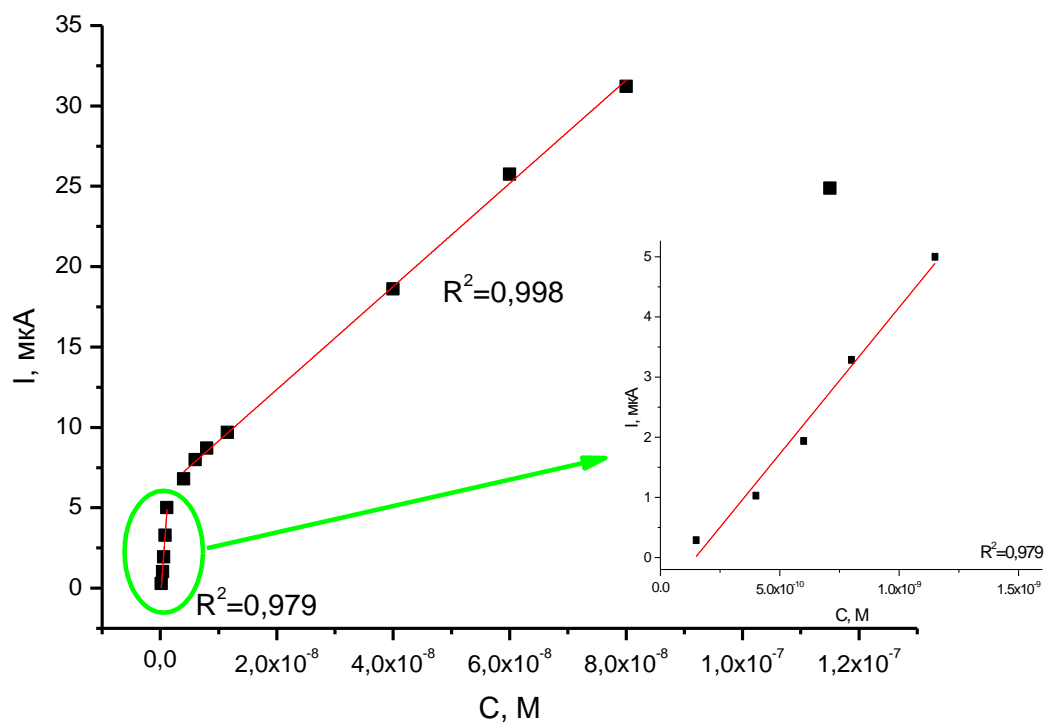
Рисунок 30. Зависимость тока от концентрации иодид-ионов для электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO₂ для разного количества циклов синтеза LbL: а) 60, б) 90 и в) 120 циклов.

Были определены линейные интервалы (подписаны на графиках) для всех зависимостей тока от концентрации для ИТО-электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO₂ (рисунок 31).

a) Ag-AgMnO₂ n=60



б) Ag-AgMnO₂ n=90



в) Ag-AgMnO₂ n=120

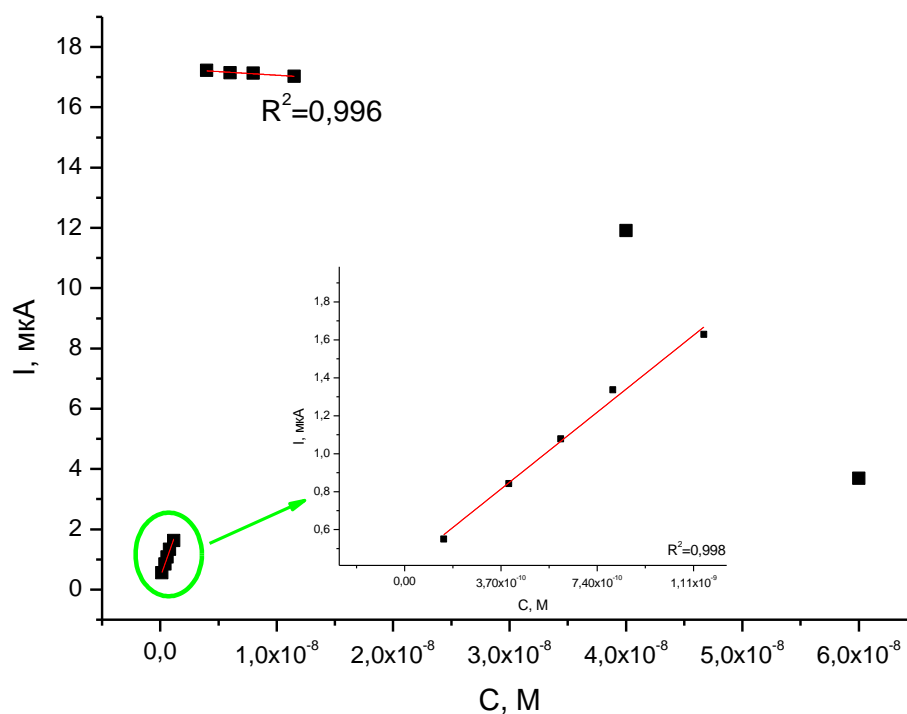


Рисунок 31. Градуировочные зависимости для электродов, модифицированных наноккомпозитом Ag⁰_x-AgMnO₂·nH₂O с разным количеством циклов: а) 60, б) 90 и в) 120.

В таблице 3 приведены линейные диапазоны для электродов, модифицированных наноструктурами оксида марганца (IV) и серебра.

Таблица 3. Линейные диапазоны концентраций для модифицированных электродов.

Электрод	Метод анализа	Линейный интервал, М
ИТО-электрод, модифицированный наночастицами Ag-AgMnO ₂ (n=60)	Прямая амперометрия	$[1,5 \cdot 10^{-10} - 1,15 \cdot 10^{-9}]$
		$[4 \cdot 10^{-9} - 1,15 \cdot 10^{-8}]$
	Коммутационная амперометрия	$[1,5 \cdot 10^{-10} - 1,15 \cdot 10^{-9}]$ $[4 \cdot 10^{-9} - 1,15 \cdot 10^{-7}]$ $[4 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}]$

ИТО-электрод, модифицированный наночастицами Ag-AgMnO ₂ (n=90)	Прямая амперометрия	$[1,5 \cdot 10^{-10} - 1,15 \cdot 10^{-8}]$ $[4 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-7}]$
	Коммутационная амперометрия	$[1,5 \cdot 10^{-10} - 1,15 \cdot 10^{-9}]$ $[4 \cdot 10^{-9} - 8 \cdot 10^{-8}]$
ИТО-электрод, модифицированный наночастицами Ag-AgMnO ₂ (n=120)	Прямая амперометрия	$[1,5 \cdot 10^{-10} - 1,15 \cdot 10^{-9}]$ $[4 \cdot 10^{-9} - 1,15 \cdot 10^{-7}]$
	Коммутационная амперометрия	$[1,5 \cdot 10^{-10} - 1,15 \cdot 10^{-9}]$ $[4 \cdot 10^{-9} - 1,15 \cdot 10^{-8}]$

Из данных рисунков 27 и 30 были рассчитаны пределы обнаружения (ПО):

$$\text{ПО} = \frac{3 \cdot S_d}{b}$$

где

S_d – среднеквадратичное отклонение

b – тангенс угла наклона градуировочной кривой.

В таблице 4 приведены аналитические характеристики для электродов, модифицированных наноструктурами Ag-AgMnO₂ (с разным количеством циклов синтеза LbL), для прямой и коммутационной амперометрии.

Таблица 4. Пределы обнаружения для электродов, модифицированных наночастицами серебра и серебра с оксидом марганца (IV) для определения йодид-ионов.

Электрод	Метод анализа	ПО, М	Чувствительность, мкА/М
ИТО-электрод, модифицированный наночастицами Ag-AgMnO ₂ (n=60)	Прямая амперометрия	$2,35 \cdot 10^{-10}$	$2,95 \cdot 10^{10}$
	Коммутационная амперометрия	$8,93 \cdot 10^{-11}$	$3,63 \cdot 10^8$
ИТО-электрод, модифицированный наночастицами Ag-AgMnO ₂ (n=90)	Прямая амперометрия	$3,78 \cdot 10^{-10}$	$1,37 \cdot 10^{10}$
	Коммутационная амперометрия	$1,52 \cdot 10^{-10}$	$4,87 \cdot 10^9$
ИТО-электрод, модифицирован-ный наночастицами Ag-AgMnO ₂ (n=120)	Прямая амперометрия	$3,44 \cdot 10^{-11}$	$3,79 \cdot 10^8$
	Коммутационная амперометрия	$1,03 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^9$

Выводы

- Изучены аналитические характеристики электродов на основе наноструктур оксида марганца(IV), синтезированных методом ионного наплавления, модифицированных наночастицами серебра на примере определения иодид-ионов методами постоянноточковой и коммутационной амперометрии.
- Установлено, что зависимости величин токов в постоянноточковой и коммутационной амперометрии характеризуются двумя линейными участками в диапазонах концентраций:
 - ✓ 1) от $1,5 \cdot 10^{-10}$ до $1,15 \cdot 10^{-9}$;
 - ✓ 2) от $4 \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-8}$.
- Найдено, что пределы обнаружения при определении иодид-ионов на изученных электродах составляют $n \cdot 10^{-10}$ - $n \cdot 10^{-11}$.
- Установлено, что наилучшими аналитическими характеристиками обладают электроды, полученные в результате синтеза методом слой-за-слоем, с количеством циклов равным 90.

Благодарности

Выражаю благодарность:

- РОЦ «Химия» (зал электрохимических методов анализа) за помощь в исследованиях, за предоставленные материалы и оборудования
- Научному руководителю профессору, доктору химических наук Сергею Сергеевичу Ермакову за помощь в подготовке и выполнении дипломной работы
- Лаборатории под руководством профессора Валерия Павловича Толстого (кафедра химии твердого тела) за предоставленные модифицированные электроды
- Группе электрохимических методов анализа
- Инженеру Дмитрию Александровичу Ваганову за помощь в проведении эксперимента

Список литературы

1. Kormosh Z., Savchuk T. New potentiometric sensor for the determination of iodine species // Mater. Sci. Eng. C. 2012. Vol. 32, № 8. P. 2286–2291.
2. F. Azizi, M. Hedayati, M. Rahmani, R. Sheikholeslam, S. Allahverdian N.S. Reappraisal of the Risk of Iodine-Induced Hyperthyroidism: An Epidemiological Population Survey // J. Endocrinol. Invest. 2005. Vol. 28. P. 23–29.
3. J.R. Reid S.F.W. Hyperthyroidism: Diagnosis and Treatment // Am Fam Physician. 2005. Vol. 72. P. 623–630.
4. V.P. Menon C.R.M. Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles // Anal. Chem. 1995. Vol. 67. P. 1920–1928.
5. Yang M. et al. Platinum nanowire nanoelectrode array for the fabrication of biosensors. // Biomaterials. 2006. Vol. 27, № 35. P. 5944–5950.
6. Wang H. et al. A novel glucose biosensor based on the immobilization of glucose oxidase onto gold nanoparticles-modified Pb nanowires. // Biosens. Bioelectron. 2009. Vol. 25, № 1. P. 142–146.
7. Петрухин О.М., Максименко О.О. Сенсоры в аналитической химии // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. том LII, №2. с. 3–6.
8. А.А. Денисенко. Перспективы применения биосенсоров в медицине/ А.А. Денисенко, Д.П. Осмоловский // Проблемы и перспективы развития современной медицины, Сборник научных статей VI Республиканской научно-практической конференции с международным участием студентов и молодых ученых - 2014. - том 1. - с 112-114.
9. Будников Г.К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. БИНОМ. Лаб. Москва, 2009. с 416.
10. В.П. Толстой. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии/ В.П. Толстой// Успехи химии - 2006. - № 75 (2). - с 183-191
11. Luther III G.W., Swartz C.B., Ullman W.J. Direct determination of iodide in seawater by cathodic stripping square wave voltammetry // Anal. Chem. 1988. Vol. 60, № 17. P. 1721–1724.
12. Toh H.S. et al. Electrochemical quantification of iodide ions in synthetic urine using silver nanoparticles: a proof-of-concept. // Analyst. 2014. Vol. 139, № 16. P. 3986–3990.
13. Malongo T.K. et al. Highly sensitive determination of iodide by ion chromatography with amperometric detection at a silver-based carbon paste electrode // Talanta. 2008. Vol. 76, № 3. P. 540–547.

14. Интернет-ресурс // <http://www.rusmedserv.com/laboratory/tireoid/joddi>.
15. Wan Y. et al. Quasi-spherical silver nanoparticles: aqueous synthesis and size control by the seed-mediated Lee-Meisel method. // J. Colloid Interface Sci. 2013. Vol. 394. P. 263–268.
16. Ruan C., Yang L., Li Y. Immunobiosensor Chips for Detection of Escherichia coli O157:H7 Using Electrochemical Impedance Spectroscopy // Anal. Chem. 2002. Vol. 74, № 18. P. 4814–4820.
17. Markovich I., Mandler D. Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium–tin oxide (ITO) surfaces // J. Electroanal. Chem. 2001. Vol. 500, № 1-2. P. 453–460.
18. Chu L., Zhang X. Electrochemical detection of chloride at the multilayer nano-silver modified indium-tin oxide thin electrodes // J. Electroanal. Chem. Elsevier B.V., 2012. Vol. 665. P. 26–32.
19. Qin X. et al. Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide. // Talanta. 2011. Vol. 84, № 3. P. 673–678.
20. Интернет-ресурс // http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doscel/decouv/xtxt/zhist/Niv2_2.htm.
21. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч. Л.Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Мир. Москва, 1984. с 303.
22. Scanning Electron Microscopy 1928 – 1965. Full version of a presentation at the 51st Annual Meeting of the Microscopy Society of America, Cincinnati, August 1993. D. McMullan.
23. Интернет-ресурс <http://www.in-pharmatechnologist.com/Processing/Hitachi-breaks-SEM-resolution-barrier>.
24. В. Плит. Электрохимия в материаловедении // Перевод с англ. кхн О. Д. Чаркина, кхн Л. А. Фишгойт и А. А. Митрофанова// Бином. Лаборатория знаний. Москва - 2015 г
25. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и рефлектометрия // ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе // Методические указания к лабораторным работам по диагностике материалов, Санкт-Петербург – 2010 г
26. Интернет-ресурс <http://www.nalkho.com/information/xrd/>.
27. Шольц Ф. Электроаналитические методы: теория и практика. 2006.
28. Reinmuth W.H. Three-dimensional representation of Voltammetric Processes // Anal. Chem. 1960. Vol. 32, № 11. P. 1509–1512.

29. Kissinger P.T. H.R. Kissinger PLaboratory Techniques in electroanalytical chemistry. Marcel Dek. New York, 1984.P 6.
30. W. A.P. Physical Chemistry, 6th edition. Oxford University Press // Chem. Soc. Rev. Oxford, 1998. Vol. 41, № 2. P 753.
31. Tschuncky P., Heinze J. An improved method for the construction of ultramicroelectrodes // Anal. Chem. 1995. Vol. 67, № 27. P. 4020–4023.
32. Belebentseva M. et al. Interrupted amperometry: An ultrasensitive technique for diffusion current measuring // Electrochim. Acta. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 191. P. 510–515.
33. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации и определения веществ : учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Белюстин и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. // М. : Издательский центр «Академия», 2008. – 576 с.34. Румянцев А.Ю. Компьютеризированный многокомпонентный вольтамперометрический анализ: Автореф. дис. канд. хим. наук. Москва, 2000.
35. Н. М. Астафьева. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения. // Успехи физических наук. – 1998. – т. 166. – № 11. – с. 1145–1170.
36. G. C. Barker and I. L. Jenkins. Square-Wave Polarography // Analyst. 1952. Vol. 77. P. 685.
37. А.В. Железцов. Переменноточковая полярография с применением амплитудно-модулированного синусоидального напряжения. // Журнал аналитической химии. – 1971. – т. 26. – с. 644,650.
38. А.В. Железцов. Переменноточковая полярография с применением амплитудно-модулированного синусоидального напряжения. // Журнал аналитической химии – 1972. – т. 27. – с. 146.
39. А.В. Железцов, Р.К. Рафиков. Переменноточковая полярография с применением амплитудно-модулированного синусоидального напряжения. // Журнал аналитической химии. – 1972. – т. 28. – с. 867.
40. Р. М. Ривс. Новый подход к низкоконтрированному электроанализу и разработка аппаратуры для его проведения / Ж. Шевале, Н. Фарторос, И. Пизета. // Журнал «Электрохимия». – 1986 – т. 22. – в. 11. – с. 1443 - 1457.
41. Яснев И.М. Метод прямой переменноточковой кулонометрии с нахождением полного количества электричества по величине кулонометрической константы. Определение хинона и гидрохинона // Научное приборостроение. – 2011. том 21. – №4. с. 41–46.

42. И. М. Яснев. Импульсный переменно-токовый способ амперометрических измерений. Определение пара-бензохинона и фенола /И. М. Яснев, С. С. Ермаков, О. В. Мустя, Е. О. Аверяскина // Научное приборостроение. – 2012. - том 22. - №1. - с 74-78.
43. И. М. Яснев. Определение фенола методом прямой переменно-токовой кулонометрии с расчетом полного количества электричества по величине кулонометрической константы /И. М. Яснев, С. . Ермаков, О. В. Мустя, Е. О. Аверяскина // Вестник СПбГУ. – 2012. – серия 4. - №2. - с 115-119.
44. И. М. Яснев. Экспрессный способ импульсной переменно-токовой вольтамперометрии/ И. М. Яснев, С. С. Ермаков, Е. О. Аверяскина//патент РФ № 2465577 от 27.10.2012Яснев.
45. V. P. Tolstoi and E. V. Tolstobrov. Synthesis of "Hybrid" $\text{Ag}^0_x \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Metal Oxide Nanolayers by Ionic Deposition//Russian Journal of General Chemistry. 2004. № 3. P. 360–365.